

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ Offenlegungsschrift
⑪ DE 3150312 A1

PL-8281

⑬ Int. Cl. 3:
C 07 C 13/50

C 07 C 49/792
C 07 C 121/64
C 07 C 63/49
C 07 C 69/76
C 07 C 69/157
C 07 C 69/24
C 07 C 43/21
C 07 C 49/313
C 07 C 25/02
C 09 K 3/34

- ⑯ Aktenzeichen:
⑰ Anmeldetag:
⑲ Offenlegungstag:

P 31 50 312.8
18. 12. 81
22. 7. 82



⑳ Unionspriorität: ㉑ ㉒ ㉓ ㉔

23.12.80 CH 9524-80 26.08.81 CH 5513-81

㉕ Erfinder:

Petrzilka, Martin, Dr., 4303 Kaiseraugst, CH; Schleich, Kuno, Dr., 8125 Zollikerberg, CH

㉖ Anmelder:

F. Hoffmann-La Roche & Co. AG, 4002 Basel, CH

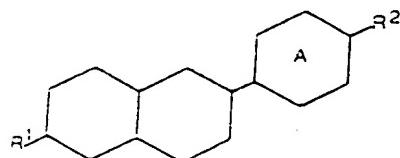
㉗ Vertreter:

Lederer, F., Dipl.-Chem. Dr.; Meyer-Roxlau, R., Dipl.-Ing., Pat.-Anw., 8000 München

DE 3150312 A1

㉘ Decaline, Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

Es werden Verbindungen der Formel



beschrieben. Die neuen Verbindungen der Formel I sind besonders wertvoll als Komponenten in Flüssigkristallmischungen und besitzen zum größten Teil selbst flüssigkristalline Eigenschaften.
(31 50 312)

worin Ring A aromatisch ist oder einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring darstellt; R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₃', -OR', -CO-R', -CN, -COOH, -CO-OR', -CO-SR' oder -O-CO-R' bezeichnet; R¹ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -CH₂OR oder, sofern R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R', -OR' oder -COR' bezeichnet, zusätzlich -CN, -COOH, -CO-OR, -CO-SR oder -O-CO-R bedeutet; R und R' für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen stehen; R¹ und R² gleiche oder verschiedene Bedeutung haben; und die Substituenten R¹ und R² einzeln bis zu 12 Kohlenstoffatome und zusammen höchstens 14 Kohlenstoffatome enthalten n, ein Verfahren zu deren Herstellung, Mischungen, die solch Verbindungen enthalten, sowie die Verwendung in elektrooptischen Vorrichtungen

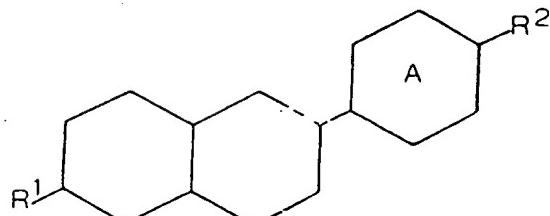
DE 3150312 A1

Patentansprüche

1. Verbindungen der allgemeinen Formel

5

10



worin Ring A aromatisch ist oder einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring darstellt; R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R', -OR', -CO-R', -CN, -COOH, -CO-OR', -CO-SR' oder -O-CO-R' bezeichnet; R¹ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -CH₂OR oder, sofern R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R', -OR' oder -CO-R' bezeichnet, zusätzlich -CN, -COOH, -CO-OR, -CO-SR oder -O-CO-R bedeutet; R und R' für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen stehen; R¹ und R² gleiche oder verschiedene Bedeutung haben; und die Substituenten R¹ und R² einzeln bis zu 12 Kohlenstoffatome und zusammen höchstens 14 Kohlenstoffatome enthalten.

20

2. Verbindungen nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass R und R' geradkettiges Alkyl bedeuten.

30 3. Verbindungen nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R oder -OR bedeutet.

35

4. Verbindungen nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass R¹ Methyl oder eine Gruppe -CH₂R bedeutet.

5. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass R² Methyl oder eine der

Gruppen $-\text{CH}_2\text{R}'$, $-\text{OR}'$, $-\text{CO-R}'$, $-\text{CN}$, $-\text{CO-OR}'$ oder $-\text{O-CO-R}'$ bedeutet.

6. Verbindungen nach Anspruch 5, dadurch gekennzeich-
5 net, dass R^2 Methyl oder eine der Gruppen $-\text{CH}_2\text{R}'$, $-\text{CO-R}'$ oder $-\text{CN}$ bedeutet.

7. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 6,
dadurch gekennzeichnet, dass Ring A aromatisch ist.

10

8. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 7,
dadurch gekennzeichnet, dass R^2 höchstens 9, vorzugsweise
bis zu 7 Kohlenstoffatome enthält.

15 9. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 8,
dadurch gekennzeichnet, dass R^1 höchstens 9, vorzugsweise
bis zu 7 Kohlenstoffatome enthält.

10. Verbindungen nach einem der Ansprüche 1 bis 9,
20 dadurch gekennzeichnet, dass R^1 Propyl, Butyl, Pentyl oder
Heptyl und R^2 Cyano, Propyl oder Pentyl bedeutet.

11. Verbindungen nach einem der Ansprüche 2 bis 10 in
racemischer Form.

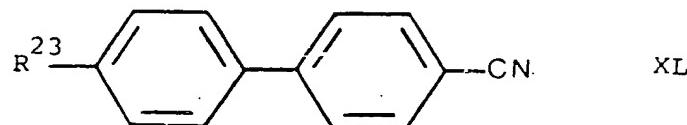
25

12. Verbindungen der Formel I gemäss Anspruch 1 als
Komponenten in Flüssigkristallmischungen.

13. Flüssigkristallines Gemisch mit mindestens 2 Kom-
30 ponenten, dadurch gekennzeichnet, dass mindestens eine
Komponente eine Verbindung der in Anspruch 1 definierten
Formel I ist.

14. Flüssigkristallines Gemisch nach Anspruch 13,
dadurch gekennzeichnet, dass es eine oder mehrere Verbin-
dungen der Formel I und eine oder mehrere Verbindungen
der allgemeinen Formeln

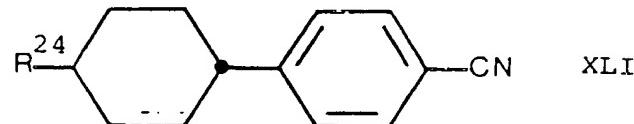
5



10

worin R²³ eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe
mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und/oder

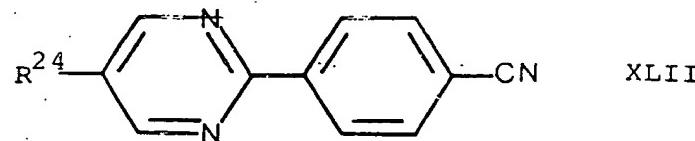
15



20 und/oder

worin R²⁴ eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 7
Kohlenstoffatomen bedeutet,

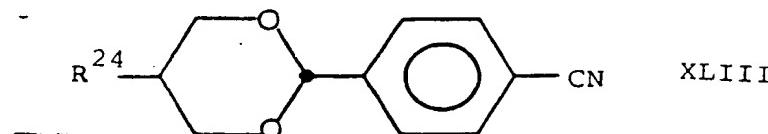
25 und/oder



25

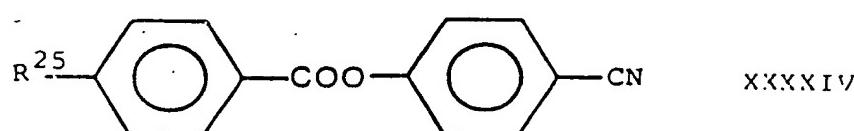
worin R²⁴ obige Bedeutung hat,
und/oder

30



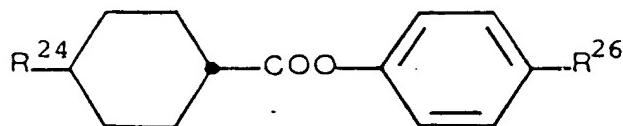
worin R²⁴ die obige Bedeutung hat,
und/oder

35



worin R²⁵ eine geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet,
und/oder

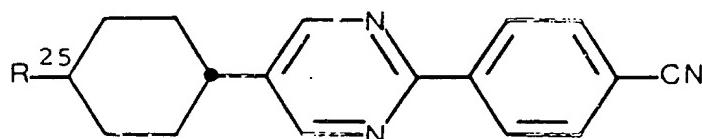
5



VL

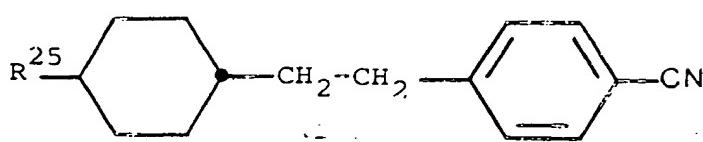
10 worin R²⁴ die obige Bedeutung hat und R²⁶ Cyano oder
eine geradkettige Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlen-
stoffatomen bedeutet,
und/oder

15



VLI

20



VLI

25

worin R²⁵ die obige Bedeutung hat,
enthält.

30

35

18.12.61

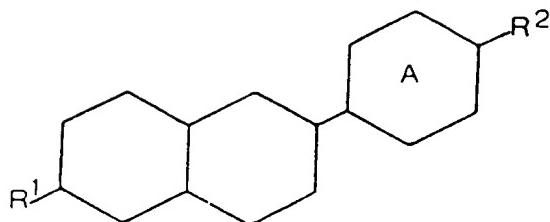
5
- 51 -

3150312

DS 6220/023

15. Verfahren zur Herstellung von Verbindungen der allgemeinen Formel

5

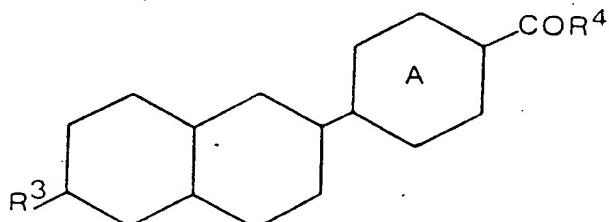


worin Ring A aromatisch ist oder einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring darstellt; R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R', -OR', -CO-R', -CN, -COOH, -CO-OR', -CO-SR' oder -O-CO-R' bezeichnet; R¹ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -CH₂OR oder, sofern R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R', -OR' oder -CO-R' bezeichnet, zusätzlich -CN, -COOH, -CO-OR, -CO-SR oder -O-CO-R bedeutet; R und R' für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen stehen; R¹ und R² gleiche oder verschiedene Bedeutung haben; und die Substituenten R¹ und R² einzeln bis zu 12 Kohlenstoffatome und zusammen höchstens 14 Kohlenstoffatome enthalten,

dadurch gekennzeichnet, dass man

a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² Methyl oder eine Gruppe -CH₂R' bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

30

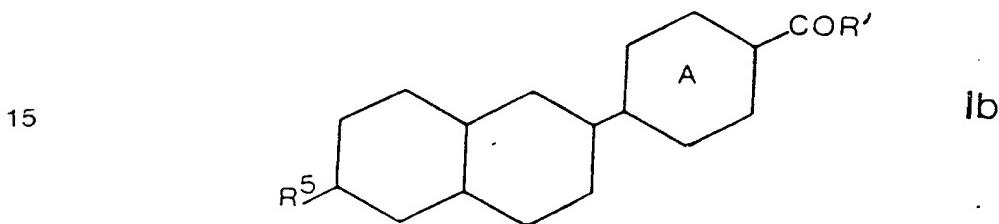


Ia

worin R³ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -OR'', -CH₂OR oder -CH₂OR'' bedeutet, R⁴ Wasserstoff oder Alkyl bezeichnet, R'' eine leicht abspaltbare Alkoholschutzgruppe darstellt und A, R und R' die obigen Bedeutungen haben,

reduziert, eine gegebenenfalls vorhandene Gruppe R" abspaltet und die erhaltene Hydroxygruppe zu einer Gruppe -O-CO-R verestert bzw. die erhaltene Hydroxymethylgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert und, gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN überführt,

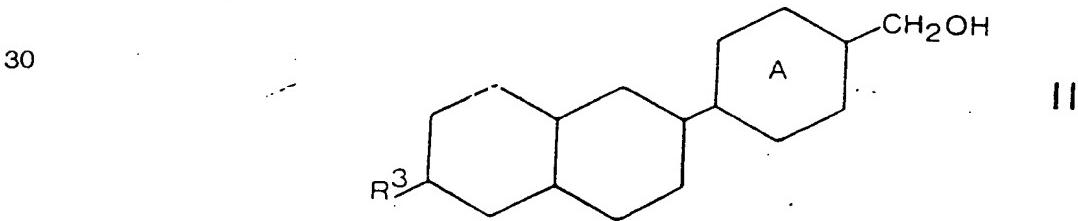
b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² eine Gruppe -CH₂R' bezeichnet und R¹ eine der Gruppen -CN, -COOH, -CO-OR, -CO-SR oder -O-CO-R bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



20 worin R⁵ eine der Gruppen -COOH, -CO-OR oder -O-CO-R bedeutet und A, R und R' die obigen Bedeutungen haben, reduziert und, gewünschtenfalls, die für R⁵ stehende Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN überführt,

25

c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² Methyl bedeutet, das Tosylat einer Verbindung der allgemeinen Formel



35 worin R³ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -OR", -CH₂OR oder -CH₂OR" bedeutet, R" eine leicht abspaltbare Alkoholschutzgruppe darstellt, und A und R die obigen Bedeutungen haben,

18.12.01

3150312

~~299-~~

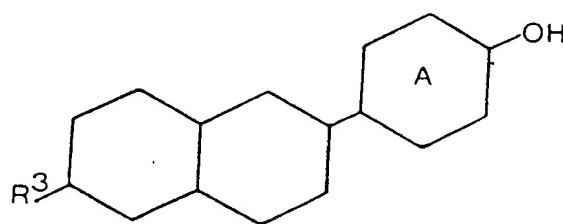
DS 6220/023

reduziert, eine gegebenenfalls vorhandene Gruppe R" abspaltet und die erhaltene Hydroxygruppe zu einer Gruppe -O-CO-R verestert bzw. die erhaltene Hydroxymethylgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert und, gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN überführt,

5

d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² eine Alkoxygruppe -OR' bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

15

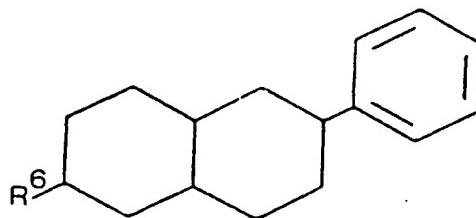


III

worin R³ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -OR", -CH₂OR oder -CH₂OR" bezeichnet, R" eine leicht abspaltbare Alkoholschutzgruppe bedeutet
20 und A, R und R' die obigen Bedeutungen haben,
veräthert, eine gegebenenfalls vorhandene Gruppe R" abspaltet und die erhaltene Hydroxygruppe zu einer Gruppe -O-CO-R verestert bzw. die erhaltene Hydroxymethylgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert und, gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN überführt,

e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² eine Alkanoylgruppe -CO-R' bedeutet und Ring A aromatisch ist, eine Verbindung der allgemeinen Formel

35

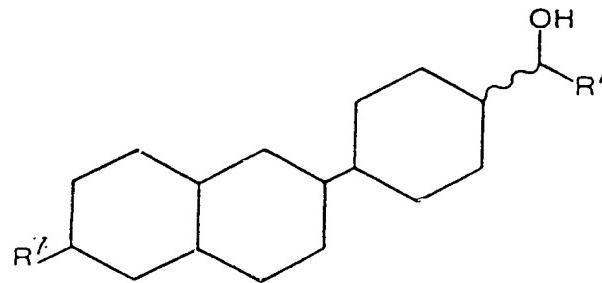


IVa

- worin R⁶ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
 $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{OR}$, $-\text{CH}_2\text{OR}$, $-\text{CO-OR}$ oder $-\text{O-CO-R}$ bezeichnet,
 und R und R' die obigen Bedeutungen haben,
 mit einem Carbonsäurechlorid, -bromid oder -anhydrid in
 5 Gegenwart einer Lewis-Säure, vorzugsweise Aluminiumtrichlorid, umsetzt, gewünschtenfalls eine für R¹ stehende Gruppe
 $-\text{CO-OR}$ hydrolysiert und, gewünschtenfalls, die erhaltene Carboxylgruppe in eine der Gruppen $-\text{CO-SR}$ oder $-\text{CN}$ überführt,
- 10 f) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² eine Alkanoylgruppe $-\text{CO-R}'$ bedeutet und Ring A einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel

15

20



Va

- worin R⁷ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
 $-\text{CH}_2\text{R}$, $-\text{OR}$, $-\text{CH}_2\text{OR}$, $-\text{COOH}$, $-\text{CO-OR}$ oder $-\text{O-CO-R}$ bedeutet, das Zeichen WV angibt, dass der 1-Hydroxyalkyl-Rest in cis- oder trans-Stellung stehen kann,
 und R und R' die obigen Bedeutungen haben,
 oxidiert, gewünschtenfalls anschliessend unter basischen Bedingungen equilibriert und die gegebenenfalls aus der
 30 Gruppe $-\text{O-CO-R}$ erhaltene Hydroxygruppe zu einer Gruppe $-\text{O-CO-R}$ verestert bzw., gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe in eine der Gruppen $-\text{CO-OR}$, $-\text{CO-SR}$ oder $-\text{CN}$ überführt.
- 35 g) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² die Cyanogruppe bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

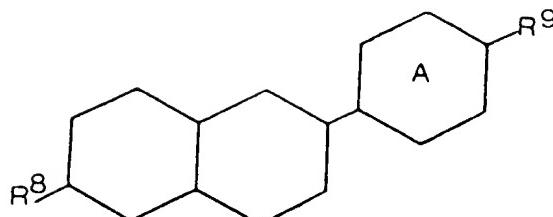
18.12.01

9
- 101 -

3150312

DS 6220/023

5



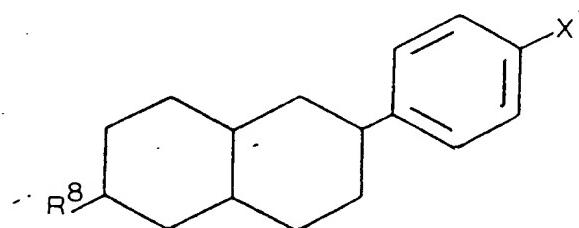
10

worin R^8 Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
 $-CH_2R$, $-OR$ oder $-CH_2OR$ bedeutet, R^9 eine der Gruppen
 $-CONH_2$ oder $-CH=N-OH$ bezeichnet und A und R die obigen
Bedeutungen haben,
dehydriert,

15

h) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 R^2 die Cyanogruppe bedeutet und Ring A aromatisch ist, eine
Verbindung der allgemeinen Formel

20



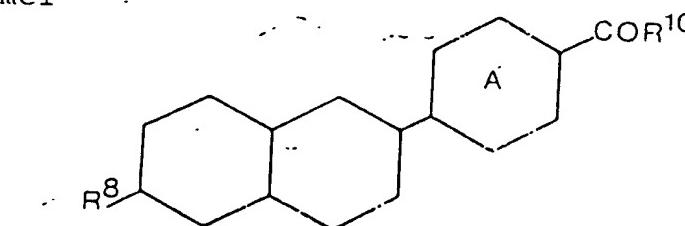
25

worin R^8 Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
 $-CH_2R$, $-OR$ oder $-CH_2OR$ bezeichnet, X^1 Brom oder Jod
bedeutet, und R die obige Bedeutung hat,
mit Kupfer-(I)-, Natrium- oder Kaliumcyanid umgesetzt,

30

i) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 R^2 die Carboxylgruppe bedeutet, eine Verbindung der allge-
meinen Formel

35

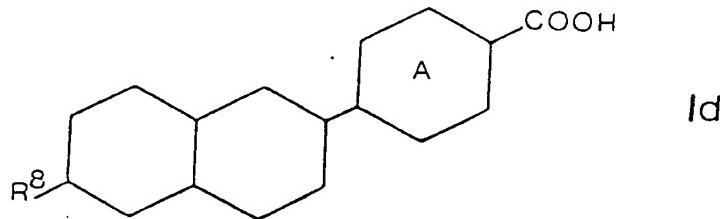


worin R^8 Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
 $-CH_2R$, $-OR$ oder $-CH_2OR$ bezeichnet, R^{10} Wasserstoff

oder Methyl bedeutet und A und R die obigen Bedeutungen haben,
oxidiert,

- 5 j) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^2 eine der Estergruppen $-CO-OR'$ oder $-CO-SR'$ bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

10



Id

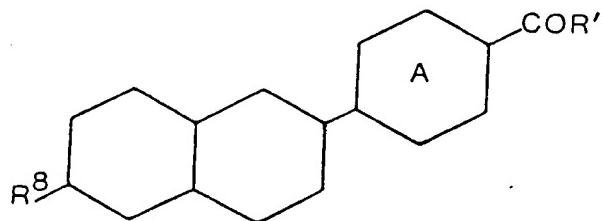
15

worin R^8 Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen $-CH_2R$, $-OR$ oder $-CH_2OR$ bezeichnet, und A, R und R' die obigen Bedeutungen haben,

oder ein reaktionsfähiges Derivat hiervon mit einer Verbindung der Formel $R'-XH$, worin R' Alkyl und X Sauerstoff oder Schwefel bedeuten, oder einem geeigneten Salz hiervon verestert,

- k) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R^2 eine Alkanoyloxygruppe $-O-CO-R'$, insbesondere eine Gruppe, worin R' Methyl oder primäres Alkyl bedeutet, darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel

30



Ie

35

worin R^8 Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen $-CH_2R$, $-OR$ oder $-CH_2OR$ bezeichnet und A, R und R' die obigen Bedeutungen haben,

18.12.61

3150312

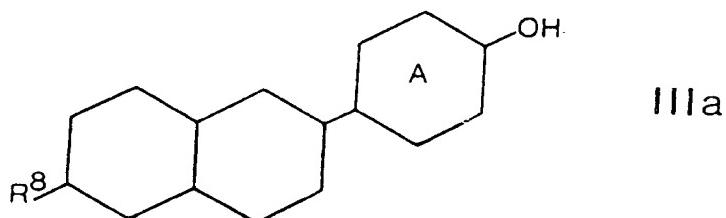
m
- 103 -

DS 6220/023

mit einer Persäure umsetzt,

- 1) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 R² eine Alkanoyloxygruppe -O-CO-R' bedeutet, eine Verbin-
 5 dung der allgemeinen Formel

10



15

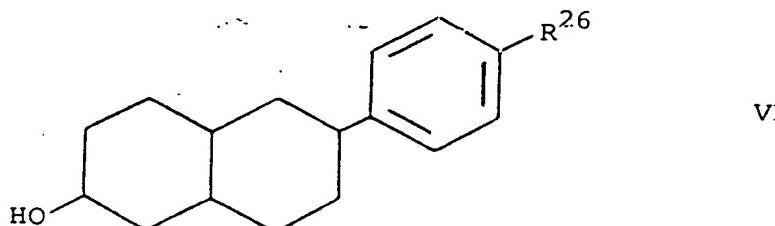
worin R⁸ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
 -CH₂R, -OR oder -CH₂OR bezeichnet und A, R und R'
 die obigen Bedeutungen haben,

oder ein geeignetes Salz hiervon mit einer Carbonsäure der
 Formel R'-COOH, worin R' obige Bedeutung hat, oder einem
 reaktionsfähigen Derivat hiervon verestert,

- 20 m) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 Ring A aromatisch ist, R² Methyl oder eine der Gruppen
 -CH₂R' oder -OR' bezeichnet und R¹ eine Alkanoyloxygruppe
 -O-CO-R bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

25

30



worin R²⁶ Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R' oder -OR'
 bezeichnet,
 oder ein geeignetes Salz hiervon verestert, oder

35

12
- 104 -

3150312
DS 6220/023

n) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin Ring A aromatisch ist, R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R' oder -OR' bezeichnet und R¹ eine Alkoxygruppe -OR bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel VLII ver-
5 äthert.

16. Verwendung der Verbindungen der in Anspruch 1 definierten Formel I für elektro-optische Zwecke.

10

15

20

25

30

35

13

RAN 6220/023

18. Dez. 1981

5

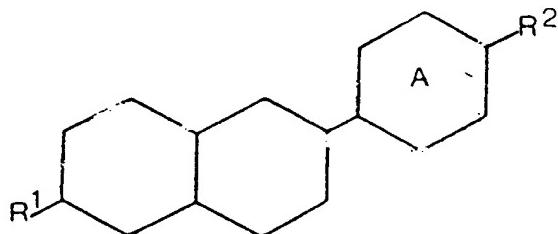
10

Decaline

Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung

15 Die vorliegende Erfindung betrifft neue, äquatorial substituierte trans-Decaline der allgemeinen Formel

20



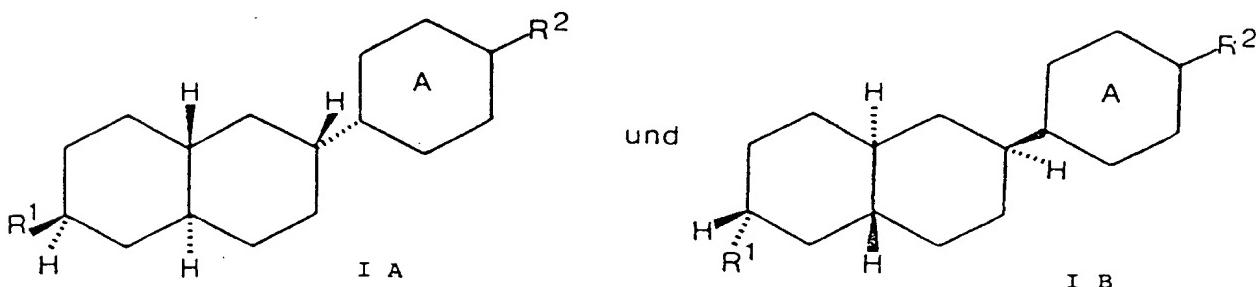
worin Ring A aromatisch ist oder einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring darstellt; R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R', -OR', -CO-R', -CN, -COOH, -CO-OR', -CO-SR' oder -O-CO-R' bezeichnet; R¹ Wasserstoff; Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -CH₂OR oder, sofern R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R', -OR' oder -CO-R' bezeichnet, zusätzlich -CN, -COOH, -CO-OR, -CO-SR oder -O-CO-R bedeutet; R und R' für geradkettige oder verzweigte Alkylgruppen stehen; R¹ und R² gleiche oder verschiedene Bedeutung haben; und die Substituenten R¹ und R² einzeln bis zu 12 Kohlenstoffatome und zusammen höchstens 14 Kohlenstoffatome enthalten.

74

Die Erfindung betrifft ferner die Herstellung der Verbindungen der obigen Formel I, flüssigkristalline Mischungen, welche diese Verbindungen enthalten, sowie die Verwendung in elektro-optischen Vorrichtungen.

5

Die erfindungsgemäßen Verbindungen besitzen mindestens 3 (bzw. 4, falls R¹ von Wasserstoff verschieden ist) asymmetrische Kohlenstoffatome. Die in der obigen Formel I (und im folgenden auch für die Ausgangsmaterialien) verwendete Darstellung des Decalingerüsts bedeutet trans-Decaline mit äquatorialer Stellung der Substituenten. Die obige Formel I umfasst somit die Verbindungen der allgemeinen Formeln



worin R¹, R² und A die obige Bedeutung haben, und das Symbol \blacktriangleright angibt, dass die entsprechende Bindung zum Substituenten bzw. Wasserstoffatom hin nach oben (über die Zeichenebene; β -Stellung) gerichtet ist und das Symbol \swarrow , dass sie nach unten (unter die Zeichenebene; α -Stellung) gerichtet ist.

30

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können als optisch aktive Verbindungen der Formeln IA oder IB vorliegen oder als Gemische entsprechender Verbindungen der Formeln IA und IB, insbesondere als 1:1-Gemische. Diese 1:1-Gemische sind, sofern R¹ und/oder R² einen optisch aktiven Rest bedeuten, ebenfalls optisch aktiv; andernfalls sind sie optisch inaktiv.

18.12.01
-/-
15

3150312

- Der Ausdruck "Alkyl" bedeutet im Rahmen der vorliegenden Erfindung sowohl geradkettige als auch verzweigte Alkylgruppen. Der Ausdruck "geradkettige Alkylgruppe" bedeutet je nach Zahl der Kohlenstoffatome Methyl, Aethyl, Propyl,
- 5 Butyl, Pentyl, Hexyl, Heptyl, Octyl, Nonyl, Decyl, Undecyl und Dodecyl. Der Ausdruck "verzweigte Alkylgruppe" umfasst Gruppen wie Isopropyl, Isobutyl, sec-Butyl, 1-Methylbutyl, 2-Methylbutyl, Isopentyl und dergleichen. Der Ausdruck "primäre Alkylgruppe" bedeutet Gruppen der Formel $-\text{CH}_2\text{R}''$,
- 10 worin R'' Alkyl bezeichnet. Insbesondere umfassen die obigen Gruppen $-\text{R}$ und $-\text{R}'$ geradkettige Alkylgruppen und die Gruppen der Formel $\text{C}_2\text{H}_5-\text{CH}(\text{CH}_3)-(\text{CH}_2)_n-$, worin n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeutet, d.h. sec-Butyl, 2-Methylbutyl, 3-Methylpentyl und 4-Methylhexyl. Die Bedeutung der im
- 15 folgenden verwendeten Ausdrücke "Alkoxy" ($-\text{OR}$), "Alkanoyl" ($-\text{CO-R}$), "Alkoxycarbonyl" ($-\text{CO-OR}$), "Alkylthiocarbonyl" ($-\text{CO-SR}$) und "Alkanoyloxy" ($-\text{O-CO-R}$) ergibt sich aus obiger Definition von Alkyl und der möglichen Zahl der Kohlenstoffatome.
- 20
- Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind besonders wertvoll als Komponenten von flüssigkristallinen Mischungen und besitzen zum grössten Teil selbst flüssigkristalline Eigenschaften, wobei im allgemeinen die optisch aktiven
- 25 Verbindungen eine cholesterische und die optisch inaktiven Verbindungen (Racemate) eine nematische Mesophase aufweisen.

Die erfindungsgemäßen Verbindungen sind mit allen bekannten Flüssigkristallen mischbar und können in allen 30 gebräuchlichen elektro-optischen Vorrichtungen verwendet werden, wobei die Auswahl der Mischungskomponenten im allgemeinen vom speziellen Verwendungszweck abhängt. Vorgezugsweise werden die erfindungsgemäßen Verbindungen jedoch zur Herstellung nematischer und cholesterischer Mischungen 35 mit positiver Anisotropie der Dielektrizitätskonstanten ($\epsilon_{||} > \epsilon_{\perp}$, wobei $\epsilon_{||}$ die Dielektrizitätskonstante entlang der Moleküllängsachse und ϵ_{\perp} die Dielektrizitätskonstante senkrecht dazu bedeuten) verwendet.

Solche Mischungen (und Verbindungen mit positiver dielektrischer Anisotropie) orientieren sich in einem elektrischen Feld mit der Richtung ihrer grössten Dielektrizitätskonstante, d.h. mit ihren Längsachsen parallel zur 5 Feldrichtung. Dieser Effekt wird u.a. in der von J.H. Heilmeier und L.A. Zanoni [Applied Physics Letters 13, 91 (1968)] beschriebenen Wechselwirkung zwischen eingelagerten Molekülen und den flüssigkristallinen Molekülen (Guest-Host interaction) ausgenutzt. Eine weitere interessante 10 Anwendung der dielektrischen Feldvorrichtung liegt in der von M. Schadt und W. Helfrich [Applied Physics Letters 18, 127 (1971)] gefundenen Drehzelle sowie bei der in Molecular Crystals and Liquid Crystals 17, 355 (1972) beschriebenen Kerrzelle vor.

15

Bei dieser elektro-optischen Drehzelle handelt es sich im wesentlichen um einen Kondensator mit lichtdurchlässigen Elektroden, dessen Dielektrikum von einem nematischen Kristall mit $\epsilon_{\parallel} > \epsilon_{\perp}$ gebildet wird. Die Moleküllängsachsen des 20 flüssigen Kristalles sind im feldfreien Zustand schraubenförmig zwischen den Kondensatorplatten angeordnet, wobei die Schraubenstruktur durch die vorgegebene Wandorientierung der Moleküle bestimmt ist. Nach dem Anlegen einer elektrischen Spannung an die Kondensatorplatten stellen sich die 25 Moleküle mit ihren Längsachsen in Feldrichtung (d.h. senkrecht zur Plattenoberfläche) ein, wodurch linear polarisiertes Licht im Dielektrikum nicht mehr gedreht wird (der flüssige Kristalle wird senkrecht zur Oberfläche der Platten einachsig). Dieser Effekt ist reversibel und kann 30 dazu verwendet werden, die optische Transparenz des Kondensators elektrisch zu steuern.

Ferner ist bekannt, dass die Zugabe von cholesterischen Substanzen oder, allgemeiner, von geeigneten, optisch 35 aktiven Substanzen, solange die Gesamtmischung flüssigkristallin bleibt) zu einer Matrix nematischer Flüssigkristalle zu einem cholesterischen Gemisch führt, welches durch Anlegen eines elektrischen Feldes einen cholesterisch-nema-

18-10-01

3150312

- 5 -
17

tischen Phasenübergang erfährt (Phase-Change-Effekte). Bei geeigneter Wahl der Konzentration von cholesterischen Zusätzen können solche Gemische auch zur Verbesserung der elektro-optischen Eigenschaften von Drehzellenanzeigen
5 verwendet werden.

Es wurde nun überraschenderweise gefunden, dass die Verbindungen der Formel I, und insbesondere diejenigen, worin R¹ und R² Alkylgruppen bedeuten, im allgemeinen grosse
10 Mesphasenbereiche und niedere Viskosität aufweisen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich zudem durch gute chemische Stabilität, leichte Orientierbarkeit und geringe smektische Tendenzen aus. Sie sind ferner farblos und weisen eine hohe UV-Stabilität auf.

15 Die dielektrische Anisotropie ist im wesentlichen von der Art der Reste R¹ und R² abhängig. Beispielsweise haben die Verbindungen der Formel I, worin einer der Reste eine Cyanogruppe bedeutet, eine hohe positive Anisotropie der
20 Dielektrizitätskonstanten und diejenigen Verbindungen, worin R¹ Alkyl und R² Alkyl oder Alkanoyl bedeutet, eine kleine Anisotropie der Dielektrizitätskonstante. Durch geeignete Wahl der Verbindungen der Formel I kann deshalb die Schwellenspannung von Mischungen der verwendeten Zelle weitgehend
25 angepasst werden.

Die Verbindungen der Formel I, worin R¹ oder R² eine Carboxylgruppe bedeutet, besitzen besonders grosse Mesophasenbereiche und hohe Klärpunkte, aber zugleich auch
30 höhere Viskosität. Die Verbindungen der Formel I, worin R¹ Wasserstoff bedeutet, sind hingegen im allgemeinen nicht flüssigkristallin; sie sind jedoch als Dotierungsmittel in Flüssigkristallmischungen geeignet und weisen oft überraschend niedrige Schmelzpunkte auf.

35

Von den Verbindungen der Formel I sind diejenigen bevorzugt, worin, sofern R und/oder R' vorkommen, diese geradkettiges Alkyl oder eine Gruppe der Formel

$C_2H_5\text{-CH}(\text{CH}_3)\text{-(CH}_2)_n\text{-}$ und n eine ganze Zahl von 0 bis 3 bedeuten, und ferner diejenigen, worin höchstens einer der Reste R^1 und R^2 eine verzweigte Alkylgruppe R bzw. R' enthält. Besonders bevorzugt sind diejenigen Verbindungen 5 der Formel I, worin, sofern R und/oder R' vorkommen, diese geradkettiges Alkyl bedeuten.

- Bevorzugte Reste R^1 in den Verbindungen der Formel I sind Methyl und die Gruppen $-\text{CH}_2\text{R}$ und $-\text{OR}$, insbesondere 10 Methyl und die Gruppen $-\text{CH}_2\text{R}$. Von den Resten R^2 sind Methyl und die Gruppen $-\text{CH}_2\text{R}'$, $-\text{OR}'$, $-\text{CO-R}'$, $-\text{CN}$, $-\text{COOR}'$ und $-\text{O-CO-R}'$ und insbesondere Methyl und die Gruppen $-\text{CH}_2\text{R}'$, $-\text{CN}$ und $-\text{CO-R}'$ bevorzugt. Ring A ist vorzugsweise aromatisch. Ferner sind die Reste R^1 bzw. R^2 mit bis zu 9 Kohlenstoffatomen 15 bevorzugt und solche mit bis zu 7 Kohlenstoffatomen besonders bevorzugt. Ganz besonders bevorzugte Reste sind Propyl, Butyl, Pentyl und Heptyl für R^1 und Cyano, Propyl und Pentyl für R^2 .
- 20 Weiterhin sind grundsätzlich diejenigen Verbindungen der Formel I bevorzugt, welche als Gemisch einer Verbindung der Formel IA und der entsprechenden Verbindung der Formel IB vorliegen, insbesondere die 1:1-Gemische. Ganz besonders bevorzugt sind folglich die optisch inaktiven 25 (racemischen) Verbindungen der Formel I.

Als Beispiele von bevorzugten Verbindungen der Formel I können folgende genannt werden:

- 30 (4 α H,8 α B)-Decahydro-2 α -(p-methylphenyl)-6 β -pentyl-naphthalin,
 (4 α H,8 α B)-Decahydro-2 α -(p-methylphenyl)-6 β -heptyl-naphthalin,
 (4 α H,8 α B)-Decahydro-2 α -(p-äthylphenyl)-6 β -propyl-35 naphthalin,
 (4 α H,8 α B)-Decahydro-2 α -(p-äthylphenyl)-6 β -pentyl-naphthalin,

18-12-01

3150312

-/B

- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-propylphenyl)-6 β -propyl-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-propylphenyl)-6 β -pentyl-naphthalin,
- 5 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-propylphenyl)-6 β -heptyl-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-butylphenyl)-6 β -propyl-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-butylphenyl)-6 β -pentyl-10 naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -propyl-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -pentyl-naphthalin,
- 15 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -heptyl-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-heptylphenyl)-6 β -propyl-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-methylcyclohexyl)-20 6 β -propynaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-methylcyclohexyl)-6 β -pentynaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-methylcyclohexyl)-6 β -heptylnaphthalin,
- 25 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propylcyclohexyl)-6 β -propynaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propylcyclohexyl)-6 β -pentynaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propylcyclohexyl)-30 6 β -heptylnaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-pentylcyclohexyl)-6 β -methylnaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-pentylcyclohexyl)-6 β -propynaphthalin,
- 35 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-pentylcyclohexyl)-6 β -pentynaphthalin,

~~- 20~~

- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-pentylcyclohexyl)-6 β -heptylnaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-heptylcyclohexyl)-6 β -propynaphthalin,
- 5 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -methyl-2 α -naphthyl]-propiophenon,
- 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -methyl-2 α -naphthyl]valero-phenon,
- 10 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -ethyl-2 α -naphthyl]valero-phenon,
- 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]aceto-phenon,
- 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]propio-phenon,
- 15 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]butyro-phenon,
- 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]valero-phenon,
- 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]hexano-phenon,
- 20 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]heptanophenon,
- 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -butyl-2 α -naphthyl]valero-phenon,
- 25 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]aceto-phenon,
- 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]propio-phenon,
- 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]butyro-phenon,
- 30 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]valero-phenon,
- 4'-((4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -heptyl-2 α -naphthyl]propio-phenon,
- 35 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-acetyl)cyclohexyl)-6 β -propynaphthalin,

18.10.61

3150312

- 9 -
21

- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propionylcyclohexyl)-6 β -propynaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-valerylcyclohexyl)-6 β -propynaphthalin,
- 5 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-heptanoylcyclohexyl)-6 β -propynaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propionylcyclohexyl)-6 β -butylnaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-acetylcyclohexyl)-10 6 β -pentylnaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propionylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-butyrylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin,
- 15 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-valerylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-heptanoylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propionylcyclohexyl)-20 6 β -heptylnaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-äthoxyphenyl)-6 β -pentyl-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-propyloxyphenyl)-6 β -pentylnaphthalin,
- 25 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-butyloxyphenyl)-6 β -propyl-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-butyloxyphenyl)-6 β -pentyl-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-hexyloxyphenyl)-6 β -propyl-30 naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-butyloxytcyclohexyl)-6 β -propynaphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-butyloxytcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin,
- 35 p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -methyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril,
- p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -äthyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril,

18.12.81

3150312

- 22 -

- p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril,
- p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -butyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril,
- 5 p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril,
- p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -hexyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril,
- p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -heptyl-2 α -naphthyl]benzo-10 nitril,
- trans-4-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -methyl-2 α -naphthyl]-cyclohexancarbonitril,
- trans-4-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -äthyl-2 α -naphthyl]-cyclohexancarbonitril,
- 15 trans-4-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]-cyclohexancarbonitril,
- trans-4-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -butyl-2 α -naphthyl]-cyclohexancarbonitril,
- trans-4-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-20 cyclohexancarbonitril,
- trans-4-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -heptyl-2 α -naphthyl]-cyclohexancarbonitril,
- p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]benzo-säure,
- 25 p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzo-säure,
- trans-4-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]-cyclohexan carbonsäure,
- trans-4-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-30 cyclohexan carbonsäure,
- p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]benzo-säure-methylester,
- p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzo-säure-methylester,
- 35 p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzo-säure-äthylester,
- p-[(4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzo-säure-propylester,

- p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -heptyl-2 α -naphthyl]benzoë-säure-methylester,
- p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzoë-säure-methylthioester,
- 5 trans-4-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-cyclohexancarbonsäure-methylester,
- trans-4-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-cyclohexancarbonsäure-propylester,
- p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]phenyl-10 acetat,
- p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]phenyl-acetat,
- p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]phenyl-propionat,
- 15 p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]phenyl-butyrat,
- p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -heptyl-2 α -naphthyl]phenyl-acetat,
- trans-4-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-20 cyclohexylacetat,
- trans-4-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-cyclohexylbutyrat,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-propylphenyl)naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)naphthalin,
- 25 4'-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -naphthyl]propiophenon,
- 4'-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -naphthyl]valerophenon,
- p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -naphthyl]benzonitril,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-butyloxypheyl)naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-pentylcyclohexyl)-30 naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-valerylcyclohexyl)-naphthalin,
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-propylphenyl)-6 β -butyloxy-naphthalin,
- 35 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -butyloxy-naphthalin,
- 4'-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -butyloxy-2 α -naphthyl]-acetophenon,

18.12.81

24
22

3150312

4'-(⁴a α H,⁸a β H)-Decahydro-6 β -butyloxy-2 α -naphthyl]-valerophenon,

(⁴a α H,⁸a β H)-Decahydro-2 α -(p-butyloxyphenyl)-6 β -butyloxy-naphthalin,

5 p-[^(4a\alpha H, 8a\beta H)-Decahydro-6 β -äthoxy-2 α -naphthyl]benzonitril,

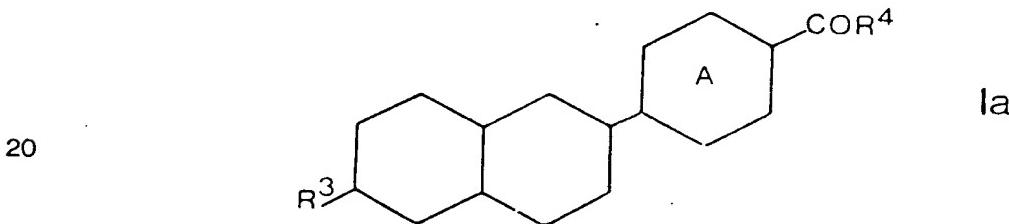
p-[^(4a\alpha H, 8a\beta H)-Decahydro-6 β -butyloxy-2 α -naphthyl]benzonitril,

sowie deren optische Antipoden und Racemate.

10

Die Verbindungen der Formel I können erfindungsgemäß dadurch hergestellt werden, dass man

15 a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² Methyl oder eine Gruppe -CH₂R' bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel



20

worin R³ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -OR'', -CH₂OR oder -CH₂OR'' bedeutet, R⁴

25 Wasserstoff oder Alkyl bezeichnet, R'' eine leicht abspaltbare Alkoholschutzgruppe darstellt und A, R und R' die obigen Bedeutungen haben,

reduziert, eine gegebenenfalls vorhandene Gruppe R'' abspaltet und die erhaltene Hydroxygruppe zu einer Gruppe -O-CO-R

30 verestert bzw. die erhaltene Hydroxymethylgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert und, gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN überführt,

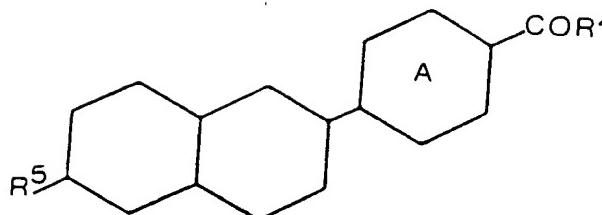
35 b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² eine Gruppe -CH₂R' bezeichnet und R¹ eine der Gruppen -CN, -COOH, -CO-OR, -CO-SR oder -O-CO-R bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

16.12.81

25

3150312

5

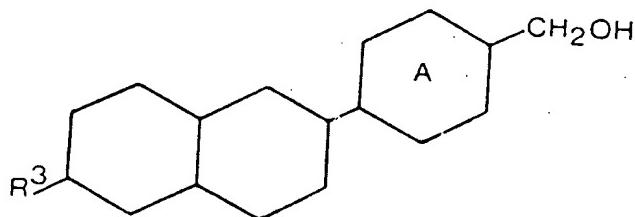


Ib

worin R⁵ eine der Gruppen -COOH, -CO-OR oder -O-CO-R bedeutet und A, R und R' die obigen Bedeutungen haben,
10 reduziert und, gewünschtenfalls, die für R⁵ stehende Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN überführt,

c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
15 R² Methyl bedeutet, das Tosylat einer Verbindung der allgemeinen Formel

20



II

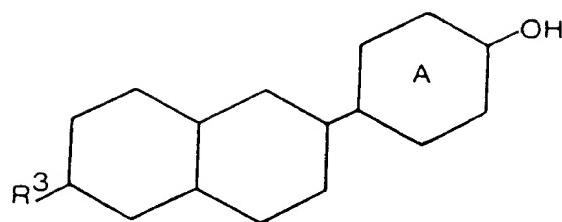
worin R³ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -OR'', -CH₂OR oder -CH₂OR'' bedeutet, R'' eine leicht abspaltbare Alkoholschutzgruppe darstellt,
25 und A und R die obigen Bedeutungen haben,
reduziert, eine gegebenenfalls vorhandene Gruppe R'' abspaltet und die erhaltene Hydroxygruppe zu einer Gruppe -O-CO-R verestert bzw. die erhaltene Hydroxymethylgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert und, gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN überführt,

d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
35 R² eine Alkoxygruppe -OR' bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

18.10.81
- 26 -
- 14 -

3150312

5

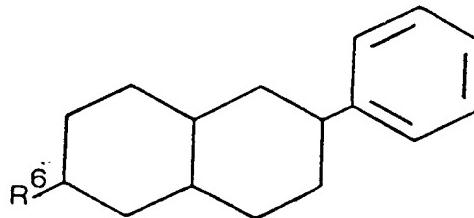


III

worin R³ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -OR', -CH₂OR oder -CH₂OR' bezeichnet, R' eine leicht abspaltbare Alkoholschutzgruppe bedeutet und A, R und R' die obigen Bedeutungen haben, veräthert, eine gegebenenfalls vorhandene Gruppe R' abspaltet und die erhaltene Hydroxygruppe zu einer Gruppe -O-CO-R verestert bzw. die erhaltene Hydroxymethylgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert und, gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN überführt,

e) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² eine Alkanoylgruppe -CO-R' bedeutet und Ring A aromatisch ist, eine Verbindung der allgemeinen Formel

25



IVa

worin R⁶ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -CH₂OR, -CO-OR oder -O-CO-R bezeichnet, und R und R' die obigen Bedeutungen haben, mit einem Carbonsäurechlorid, -bromid oder -anhydrid in Gegenwart einer Lewis-Säure, vorzugsweise Aluminiumtrichlorid, umsetzt, gewünschtenfalls eine für R¹ stehende Gruppe -CO-OR hydrolysiert und, gewünschtenfalls, die erhaltene Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-SR oder -CN überführt,

f) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² eine Alkanoylgruppe -CO-R' bedeutet und Ring A einen

16.12.61

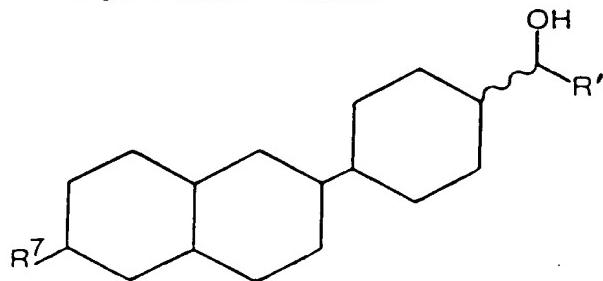
22

- 15 -

3150312

trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel

5



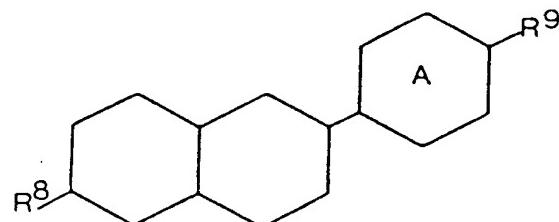
Vа

- 10 worin R⁷ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR, -CH₂OR, -COOH, -CO-OR oder -O-CO-R bedeutet, das Zeichen $\sim\sim$ angibt, dass der 1-Hydroxy-alkyl-Rest in cis- oder trans-Stellung stehen kann, und R und R' die obigen Bedeutungen haben,
- 15 oxidiert, gewünschtenfalls anschliessend unter basischen Bedingungen equilibriert und die gegebenenfalls aus der Gruppe -O-CO-R erhaltene Hydroxygruppe zu einer Gruppe -O-CO-R verestert bzw., gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN über-
- 20 führt,

25

g) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² die Cyanogruppe bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

30



VIa

35 dehydratisiert,

h) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin R² die Cyanogruppe bedeutet und Ring A aromatisch ist, eine

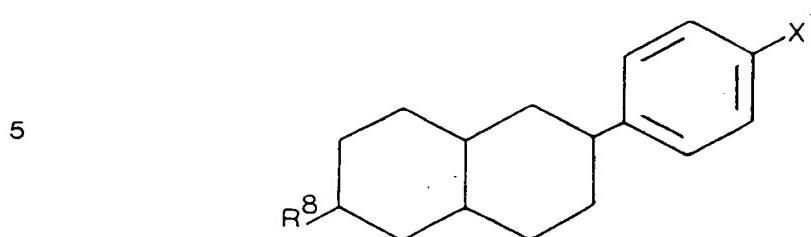
18.12.61

28

- 45 -

3150312

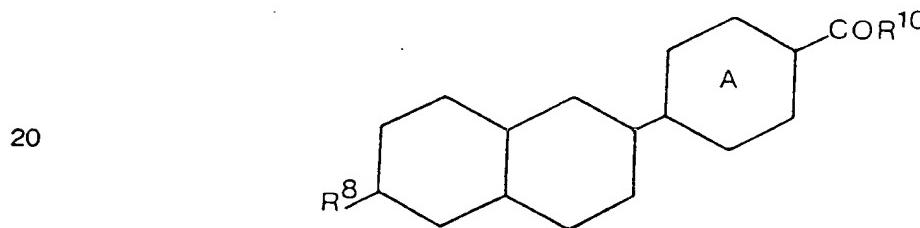
Verbindung der allgemeinen Formel



VIIa

10 worin R⁸ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
 15 -CH₂R, -OR oder -CH₂OR bezeichnet, X¹ Brom oder Jod
 bedeutet, und R die obige Bedeutung hat,
 mit Kupfer-(I)-, Natrium- oder Kaliumcyanid umsetzt,

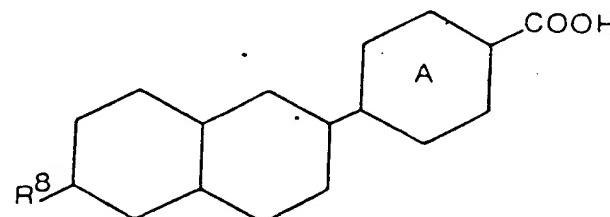
i) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 15 R² die Carboxylgruppe bedeutet, eine Verbindung der allge-
 meinen Formel



Ic

25 worin R⁸ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
 30 -CH₂R, -OR oder -CH₂OR bezeichnet, R¹⁰ Wasserstoff
 oder Methyl bedeutet und A und R die obigen Bedeutungen
 haben,
 oxidiert,

35 j) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
 40 R² eine der Estergruppen -CO-OR' oder -CO-SR' bedeutet, eine
 Verbindung der allgemeinen Formel



Id

10.12.01

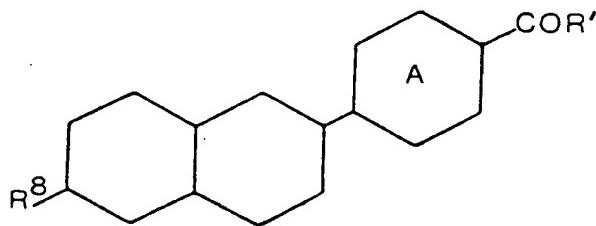
23
- 14 -

3150312

worin R⁸ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
-CH₂R, -OR oder -CH₂OR bezeichnet, und A, R und R'
die obigen Bedeutungen haben,
oder ein reaktionsfähiges Derivat hiervon mit einer Ver-
5 bindung der Formel R'-XH, worin R' Alkyl und X Sauerstoff
oder Schwefel bedeuten, oder einem geeigneten Salz hiervon
verestert,

k) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
10 R² eine Alkanoyloxygruppe -O-CO-R', insbesondere eine
Gruppe, worin R' Methyl oder primäres Alkyl bedeutet,
darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel

15



Ie

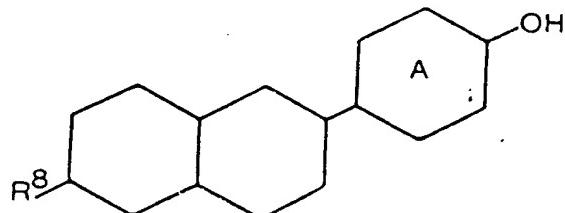
20

worin R⁸ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
-CH₂R, -OR oder -CH₂OR bezeichnet und A, R und R' die
obigen Bedeutungen haben,
mit einer Persäure umsetzt,

25

1) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin
R² eine Alkanoyloxygruppe -O-CO-R' bedeutet, eine Verbindung
der allgemeinen Formel

30



IIIa

35

worin R⁸ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen
-CH₂R, -OR oder -CH₂OR bezeichnet und A, R und R'
die obigen Bedeutungen haben,
oder ein geeignetes Salz hiervon mit einer Carbonsäure der

18.10.61

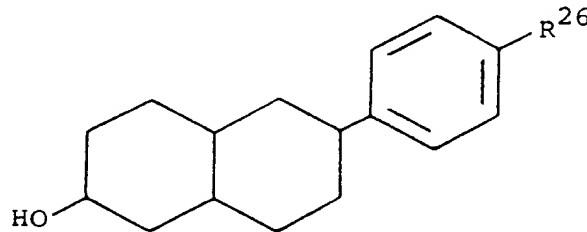
30
- 18 -

3150312

Formel R'-COOH, worin R' obige Bedeutung hat, oder einem reaktionsfähigen Derivat hiervon verestert,

- 5 m) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin Ring A aromatisch ist, R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R' oder -OR' bezeichnet und R¹ eine Alkanoyloxygruppe -O-CO-R bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel

10



VLII

15

- worin R²⁶ Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R' oder -OR' bezeichnet, oder ein geeignetes Salz hiervon verestert, oder

- 20 n) zur Herstellung der Verbindungen der Formel I, worin Ring A aromatisch ist, R² Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R' oder -OR' bezeichnet und R¹ eine Alkoxygruppe -OR bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen Formel VLII veräthert.

- 25 Die mögliche Anzahl Kohlenstoffatome in den Gruppen R und R' in den obigen Ausgangsmaterialien ergibt sich aus der in Formel I gegebenen Definition der Endprodukte.

30

35

- Der für die Gruppen R" verwendete Ausdruck "leicht abspaltbare Alkoholschutzgruppe" umfasst diejenigen Alkoholschutzgruppen, welche unter Bedingungen, die eine Alkoxygruppe nicht angreifen, abgespalten werden können. Bevor
5 zugte Beispiele solcher Gruppen -R" sind die Benzyl- und die Tetrahydropyranylgruppe (Adv. Org. Chem. 3 (1963) 216), Gruppen der Formeln $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (J. Amer. Chem. Soc. 99, 1275 (1977)) und $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ (Tetrahedron Letters 1976, 809), die t-Butyl-dimethyl-silylgruppe (J. Amer. Chem. Soc. 94,
10 6190 (1972)) und dergleichen. Die Benzylgruppe kann z.B. durch katalytische Hydrierung (unter gleichen Bedingungen wie für die unten beschriebene Hydrierung der Verbindungen der Formel Ia, worin Ring A aromatisch ist) abgespalten werden; bevorzugter Katalysator ist Palladium/Kohle. Die
15 Gruppe $-\text{CH}_2\text{OCH}_3$, die Tetrahydropyranylgruppe und die t-Butyl-dimethyl-silylgruppe können durch Umsetzung mit einer starken Säure, wie Schwefelsäure, Salzsäure, p-Toluolsulfinsäure und dergleichen, entfernt werden. Die Entfernung der Gruppe $-\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$ kann beispielsweise durch Umsetzung
20 mit Zink-(II)-bromid oder Titan-(IV)-chlorid in Methylenchlorid bei Raumtemperatur erreicht werden. Die t-Butyl-dimethyl-silylgruppe kann ebenfalls durch Umsetzung mit einem Fluorid, vorzugsweise einem Alkalimetallfluorid oder Tetraalkylammoniumfluorid, wie Kaliumfluorid, Tetrabutyl-
25 ammoniumfluorid und dergleichen, abgespalten werden. Die Einführung solcher Schutzgruppen kann z.B. durch Umsetzung des zu schützenden Alkohols mit Benzylchlorid, Dihydropyran, Chlormethyl-methyläther, β -Methoxyäthoxy-methylchlorid, t-Butyl-dimethyl-silylchlorid und dergleichen, gegebenenfalls in Gegenwart einer Base, erfolgen. Eine ausführlichere Beschreibung der Einführung und Abspaltung von Alkoholschutzgruppen findet sich in den oben erwähnten Literaturstellen.
30
35 Die Reduktion der Carbonylgruppe in den Verbindungen der Formel Ia zur Methylengruppe (Verfahrensvariante a) kann nach an sich bekannten Methoden erfolgen. Beispielsweise kann eine Verbindung der Formel Ia mit Hydrazin in

10.10.01
-28-
32

3150312

Gegenwart einer Base, z.B. Kaliumhydroxid, Natriumäthylat, Kalium-t-butylat und dergleichen, in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie Dimethylsulfoxid oder einem Alkohol, beispielsweise Aethanol, Di- oder Triäthylenglykol und 5 dergleichen, umgesetzt und anschliessend das gebildete Hydrazon zersetzt werden. Im allgemeinen wird das Hydrazon erst bei erhöhter Temperatur, beispielsweise etwa 200°C, zersetzt. Wird jedoch Dimethylsulfoxid als Lösungsmittel verwendet, so erfolgt die Zersetzung häufig schon bei Raum- 10 temperatur. Die bevorzugte Variante ist die Umsetzung nach dem Huang-Minlon-Verfahren, d.h. Erhitzen des Ketons oder Aldehyds unter Rückfluss in einem hochsiedenden, mit Wasser mischbaren Lösungsmittel, beispielsweise Di- oder Triäthylenglykol, zusammen mit Hydrazinhydrat und Kaliumhydroxid, 15 anschliessendes Abdestillieren des Wassers bis zur Zersetzung des Hydrazons, und weiteres Kochen unter Rückfluss, bis die Reduktion beendet ist.

Eine weitere Methode zur Reduktion der Verbindungen der 20 Formel Ia ist die Umsetzung mit einem Alkanthiol oder -di-thiol, wie Aethanthiol, 1,3-Propandithiol, Aethandithiol und dergleichen, und anschliessende Spaltung des erhaltenen Thioketals durch katalytische Hydrierung mit Raney-Nickel. Bevorzugte Thiole sind 1,3-Propandithiol und insbesondere 25 Aethandithiol, welche cyclische Thioketale ergeben. Die Bildung des Thioketals kann beispielsweise mit Bortrifluorid-Aetherat katalysiert werden. Zweckmässigerweise werden die Thioketal-Herstellung und die Hydrierung in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie z.B. Diäthyläther, Dioxan, 30 Methylenechlorid und dergleichen, durchgeführt; sofern das verwendete Thiol flüssig ist kann jedoch auch dieses zugleich als Lösungsmittel dienen. Druck und Temperatur sind nicht kritisch; zweckmässigerweise werden Atmosphärendruck und Raumtemperatur angewendet.

35

Die Aldehyde und Ketone der Formel Ia können ferner beispielsweise mit Lithiumaluminiumhydrid in Diäthyläther, Natriumborhydrid in Aethanol oder Wasser, Lithiumborhydrid

- 24 -
33

- in Diäthyläther oder Tetrahydrofuran und dergleichen zu Alkoholen reduziert, diese zum entsprechenden Tosylat umgesetzt und das Tosylat reduktiv gespalten werden. Die Herstellung des Tosylates wird zweckmässig in einem inerten
- 5 organischen Lösungsmittel, wie Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Benzol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und dergleichen, durchgeführt. Bevorzugtes Reagens ist Tosylchlorid. Um den bei dieser Reaktion frei werdenden Chlorwasserstoff zu binden, benutzt man zweckmässig ein Säurebindemittel, beispielsweise ein tertiäres Amin oder Pyridin.
- 10 Vorzugsweise wird das Säurebindemittel in grossem Ueberschuss verwendet, so dass es gleichzeitig als Lösungsmittel dienen kann. Die anschliessende Spaltung des Tosylates wird vorzugsweise mit Lithiumaluminiumhydrid in Diäthyläther
- 15 oder Tetrahydrofuran durchgeführt. Temperatur und Druck dieser Reaktionen sind nicht kritisch; zweckmässigerweise werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und Rückflusstemperatur angewendet.
- 20 Die Verbindungen der Formel Ia, worin Ring A aromatisch ist, können ebenfalls durch Clemmensen-Reduktion in an sich bekannter Weise direkt zu Verbindungen der Formel I reduziert werden. Nach diesem Verfahren wird das Keton mit amalgamiertem Zink und Salzsäure und, gegebenenfalls, Zusatz
- 25 eines inerten organischen Lösungsmittels, wie Aethanol, Essigsäure, Dioxan, Toluol und dergleichen, unter Rückfluss erwärmt.
- Weiterhin können die Verbindungen der Formel Ia, worin
- 30 Ring A aromatisch ist, durch katalytische Hydrierung direkt zu Verbindungen der Formel I reduziert werden. Diese Hydrierung kann mit irgendeinem üblichen Hydrierkatalysator, wie Palladium, Platin, Raney-Nickel und dergleichen, gegebenenfalls auf einem inerten Trägermaterial, durchgeführt werden.
- 35 Bevorzugte Katalysatoren sind Palladium und Platin. Als Lösungsmittel können irgendwelche inerten organischen Lösungsmittel, wie gesättigte Alkohole, Aether, Ester, Carbonsäuren und dergleichen, beispielsweise Aethanol, Dioxan, Essig-

säure-äthylester oder Eisessig, verwendet werden. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte in dieser Reaktion. Zweckmässigerweise werden eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und Siedetemperatur des Reaktionsgemisches und ein Druck von etwa 1 bis etwa 5 Atmosphären angewendet.

Die Verbindungen der Formel Ia, worin R³ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R, -OR oder -CH₂OR bedeutet, werden durch die obige Reduktion direkt in die entsprechenden Verbindungen der Formel I übergeführt. Diejenigen Verbindungen der Formel Ia, worin R³ eine der Gruppen -OR" oder -CH₂OR" bedeutet, werden wie oben beschrieben durch Abspaltung der Alkoholschutzgruppe R" zu Alkoholen weiter umgesetzt, und dann die erhaltene Hydroxygruppe zur Gruppe -O-CO-R verestert bzw. die erhaltene Hydroxymethylgruppe zur Carboxylgruppe oxidiert und, gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN übergeführt.

20

Zur Veresterung der erhaltenen Hydroxygruppe kann der entsprechende Alkohol oder ein geeignetes Salz hiervon, beispielsweise das Natriumsalz, in an sich bekannter Weise mit einer Alkan carbonsäure oder einem reaktionsfähigen Derivat hier von, beispielsweise einem Anhydrid oder Säurehalogenid, umgesetzt werden. Die Reaktion eines Alkohols mit einer Carbonsäure wird zweckmässig in Gegenwart einer katalytischen Menge einer starken Säure, beispielsweise Schwefelsäure oder Halogenwasserstoffsäure, mit oder ohne inertem organischem Lösungsmittel durchgeführt. Sie kann aber auch in Gegenwart von N,N'-Dicyclohexylcarbodiimid und 4-(Dimethylamino)-pyridin erfolgen. Die bevorzugte Methode ist jedoch die Umsetzung des erhaltenen Alkohols mit einem Säurechlorid. Diese Umsetzung wird zweckmässig in einem inertem organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Aether, wie Diäthyläther oder Tetrahydrofuran, oder Dimethylformamid, Benzol, Toluol, Cyclohexan, Tetrachlorkohlenstoff und der gleichen durchgeführt. Um den bei der Reaktion frei werden-

den Chlorwasserstoff zu binden, benutzt man zweckmässig ein Säurebindemittel, beispielsweise tertiäre Amine, Pyridine und dergleichen. Vorzugsweise wird das Säurebindemittel in grossem Ueberschuss verwendet, so dass es gleichzeitig 5 als Lösungsmittel dienen kann. Temperatur und Druck sind nicht kritisch und im allgemeinen wird diese Reaktion bei Atmosphärendruck und einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches durchgeführt.

10

Die Oxidation der oben erhaltenen Hydroxymethylgruppe zur Carboxylgruppe kann in an sich bekannter Weise beispielsweise mit Silberoxid, Chromtrioxid oder einem Chromat-Oxidationsmittel, vorzugsweise dem Jones-Reagens oder Pyridiniumdichromat, durchgeführt werden. Die Umsetzung kann bei irgendwelchen, in solchen Oxidationen üblicherweise angewendeten Bedingungen erfolgen.

Die Veresterung der erhaltenen Säure (Verbindung der 20 Formel I, worin R¹ die Carboxyl- und R² eine Alkylgruppe bedeutet) oder eines entsprechenden Säurehalogenids oder -anhydriids mit einem Alkanol oder Alkanthiol bzw. einem geeigneten Salz hiervon zu einer Verbindung der Formel I, worin R¹ eine Gruppe -CO-OR bzw. -CO-SR und R² Alkyl be- 25 deutet, kann in analoger Weise zur oben beschriebenen Veresterung durchgeführt werden. Die Säurehalogenide und -anhydride können in an sich bekannter Weise hergestellt werden; beispielsweise werden Säurechloride erhalten durch Umsetzung der Säure mit Phosphortrichlorid, Phosphorpenta- 30 chlorid, Thionylchlorid und dergleichen und Anhydride durch Umsetzung mit Acetanhydrid, Acetylchlorid, Chlorameisen-säureäthylester und dergleichen. Eine besonders bevorzugte Methode zur Herstellung der Thioester ist die Umsetzung der entsprechenden Säure mit Carbonyldimidazol und anschlies- 35 sende Veresterung mit einem Alkanthiol. Methylester können auch durch Umsetzung der entsprechenden Carbonsäure mit Diazomethan in einem inerten organischen Lösungsmittel, vorzugsweise Diäthyläther erhalten werden.

~~- 24 -~~

36

Die Ueberführung der erhaltenen Säure in das entsprechende Nitril (Verbindung der Formel I, worin R¹ Cyano und R² Alkyl bedeutet) kann in an sich bekannter Weise durch Umsetzung zum Amid und anschliessende Dehydratisierung erfolgen.

Zur Herstellung des Amids wird die Säure zweckmässigerweise zuerst in ein Säurehalogenid oder -anhydrid übergeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung mit Thionylchlorid, Phosphorpentachlorid, Chlorameisensäureäthylester und der gleichen in einem inerten organischen Lösungsmittel, gewünschtenfalls in Gegenwart einer Base, wie Triäthylamin oder Pyridin und die anschliessende Umsetzung des erhaltenen Säurechlorids bzw. gemischten Anhydrids mit Ammoniak zum entsprechenden Amid. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte in dieser Reaktion; zweckmässigerweise werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen etwa 0°C und Raumtemperatur angewendet.

Die Dehydratisierung des erhaltenen Amids kann mit irgendeinem geeigneten Dehydratisierungsmittel wie z.B. mit Phosphoroxychlorid, Phosphorpentoxid, Thionylchlorid, Acetanhydrid oder insbesondere Benzolsulfochlorid und der gleichen durchgeführt werden. Die Dehydratisierung kann in einem inerten organischen Lösungsmittel, wie beispielsweise einem Kohlenwasserstoff oder Halogenkohlenwasserstoff, gewünschtenfalls in Gegenwart einer Base, wie Natriumacetat, Pyridin oder Triäthylamin, erfolgen. Sie kann jedoch auch ohne organische Lösungsmittel durchgeführt werden. Gewünschtenfalls kann auch die Base, sofern sie bei der Reaktions temperatur flüssig ist, als Lösungsmittel dienen. Die Reaktionstemperatur liegt vorzugsweise zwischen etwa 50°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Der Druck ist nicht kritisch und die Reaktion wird mit Vorteil bei Atmosphärendruck durchgeführt.

Die Reduktion einer Verbindung der Formel Ib und, gewünschtenfalls, weitere Ueberführung in eine Verbindung der

10.12.01

3150312

- 25 -
32

Formel I, worin R¹ eine Alkoxycarbonylgruppe -CO-OR, eine
Alkylthiocarbonylgruppe -CO-SR oder die Cyanogruppe bedeu-
tet, (Verfahrensvariante b) kann nach den oben, in Verfah-
rensvariante a) gegebenen Methoden der Reduktion, Vereste-
5 rung und Nitrilherstellung erfolgen. Dabei ist jedoch zu
beachten, dass von den obigen Reduktionsmethoden nur die
Thioketalmethode und die katalytische Hydrierung für alle
Gruppen R⁵ direkt zu den entsprechenden Verbindungen der
Formel I führen. Bei der Reduktion mit Hydrazin in Gegen-
10 wart einer Base bzw. der Clemmensen-Reduktion in Gegenwart
einer Säure hingegen kann eine Estergruppe R⁵ (-CO-OR oder
-O-CO-R) verseift werden, und die erhaltene Carboxyl- oder
Hydroxygruppe muss, gegebenenfalls, neu verestert werden.
Ferner werden bei der Reduktion mit Lithiumaluminiumhydrid
15 und dergleichen die Gruppen R⁵ zur Hydroxymethyl- bzw.
Hydroxygruppe reduziert. Gewünschtenfalls können diese
Gruppen jedoch ebenfalls wie in Verfahrensvariante a)
beschrieben in eine der Gruppen -COOH, -CN, -CO-OR, -CO-SR
oder -O-CO-R übergeführt werden.

20

Die Reduktion des Tosylates einer Verbindung der For-
mel II (Verfahrensvariante c) erfolgt zweckmässigerweise
mit Lithiumaluminiumhydrid in einem inerten organischen
Lösungsmittel, beispielsweise einem Aether wie Diäthyläther,
25 Tetrahydrofuran und dergleichen. Temperatur und Druck sind
nicht kritisch; vorzugsweise werden Atmosphärendruck und
eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und Rückflusstempe-
ratur angewendet. Die Herstellung des Tosylates aus einem
Alkohol der Formel II kann nach der in Verfahrensvariante
30 a) beschriebenen Methode erfolgen. Die Abspaltung einer
gegebenenfalls vorhandenen Alkoholschutzgruppe R" und die
Veresterung der erhaltenen Hydroxygruppe zu einer Gruppe
-O-CO-R bzw. die Oxidation der erhaltenen Hydroxymethyl-
gruppe zur Carboxylgruppe und, gewünschtenfalls, weitere
35 Ueberführung in eine der Gruppen -CO-OR, -CO-SR oder -CN
können in analoger Weise zu den in Verfahrensvariante a)
gegebenen Methoden erfolgen.

Zur Verätherung einer Verbindung der Formel III (Verfahrensvariante d) wird zweckmässig ein entsprechendes Alkoholat, z.B. das Natriumalkoholat, mit einem entsprechenden Alkylhalogenid, vorzugsweise dem Alkylbromid oder -jodid, umgesetzt. Das Alkoholat kann in an sich bekannter Weise erhalten werden, z.B. durch Umsetzung des Alkohols mit einem Alkalimetall oder Alkalimetallhydrid. Die Verätherung wird zweckmässig in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise einem Kohlenwasserstoff, einem Aether, Aceton oder Dimethylformamid durchgeführt. Eine bevorzugte Variante dieses Verfahrens für Verbindungen der Formel III, worin Ring A gesättigt ist, ist die Umsetzung eines Alkohols mit Natrium- oder Kaliumhydrid und einem Alkylbromid oder -jodid in Dimethylformamid oder Tetrahydrofuran/Dimethylformamid 4:1 bei etwa 0°C bis Raumtemperatur. Zur Umsetzung von Verbindungen der Formel III, worin Ring A aromatisch ist, genügen jedoch auch schwächere Basen; vorzugsweise werden diese Verbindungen in Gegenwart eines Alkalimetallcarbonates, z.B. Kaliumcarbonat, in Aceton, bei einer Temperatur zwischen Raumtemperatur und Rückflusstemperatur, bevorzugt bei Rückflusstemperatur, veräthert. Temperatur und Druck sind nicht kritisch. Die Reaktion wird jedoch bevorzugt bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur durchgeführt. Die Abspaltung einer gegebenenfalls vorhandenen Alkoholschutzgruppe R" und weitere Umsetzung zu einer der Gruppen -O-CO-R, -COOH, -CO-OR, -CO-SR oder -CN kann wie in Verfahrensvariante a) beschrieben erfolgen.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel IVa mit einem Carbonsäurechlorid, -bromid oder -anhydrid, vorzugsweise einem Säurechlorid, in Gegenwart einer Lewis-Säure, wie beispielsweise Aluminiumtrichlorid, Zinntrachlorid, Bor trifluorid und dergleichen, vorzugsweise Aluminiumtrichlorid, (Verfahrensvariante e) kann nach den an sich bekannten Methoden der Friedel-Crafts-Acylierung erfolgen. Die Reaktion wird in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise Schwefelkohlenstoff oder einem chlorierten Kohlenwasserstoff, vorzugsweise Methylenchlorid oder Chloro-

10-12-81

3150312

- 21 -
39

form, durchgeführt. Die Reaktionstemperatur liegt zweckmässigerweise zwischen etwa 0°C und der Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Der Druck ist nicht kritisch und die Reaktion wird mit Vorteil bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur durchgeführt. Gewünschtenfalls kann eine erhaltenen Verbindung der Formel I, worin R¹ eine Gruppe -CO-OR bedeutet, in an sich bekannter Weise mit Säure oder Base, wie Schwefelsäure, Salzsäure, Natrium- oder Kaliumhydroxid und dergleichen, zur Carbonsäure hydrolysiert und dann, gewünschtenfalls, die Carboxylgruppe wie in Verfahrensvariante a) näher beschrieben, in eine der Gruppen -CO-SR oder -CN übergeführt werden.

Die Oxidation einer Verbindung der Formel Va (Verfahrensvariante f) kann in an sich bekannter Weise z.B. mit Chromsäure in Aceton, Natriumdichromat oder Chromtrioxid in Schwefelsäure, Chromtrioxid in Pyridin, Pyridiniumchlorochromat, Pyridiniumdichromat, Acetanhydrid und Dimethylsulfoxid, Dicyclohexylcarbodiimid und Dimethylsulfoxid in Phosphorsäure und dergleichen durchgeführt werden. Temperatur und Druck sind nicht kritisch in dieser Reaktion. Die Konfiguration des Cyclohexanringes bleibt bei dieser Oxidation grösstenteils erhalten, d.h., falls eine Verbindung der Formel Va mit trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring eingesetzt wird, so kann die anschliessende Umsetzung mit einer starken Base unterbleiben. Es ist jedoch einfacher ein cis/trans-Gemisch einer Verbindung der Formel Va zuerst zu oxidieren und anschliessend unter basischen Bedingungen in ein cis/trans-Gleichgewichtsgemisch überzuführen. Der Anteil an trans-Verbindung in einem solchen Gleichgewichtsgemisch ist im allgemeinen grösser als 90%. Diese Equilibrierung wird zweckmässig in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise mit einem Alkalimetallhydroxid in einem Alkohol und vorzugsweise mit methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung oder äthanolischer Natrium-hydroxid-Lösung durchgeführt. Temperatur und Druck sind nicht kritisch; die Reaktion wird mit Vorteil bei Atmosphärendruck und Raumtemperatur durchgeführt. Bei der

10.10.81

3150312

- 28 -

40

- Equilibrierung mit Base wird jedoch eine gegebenenfalls vorhandene Estergruppe $-O-CO-R$ oder $-CO-OR$ zur Hydroxy- bzw. Carboxylgruppe verseift. Wie oben in Verfahrensvariante a) beschrieben muss deshalb die Hydroxygruppe neu verestert werden und die Carboxylgruppe kann, gewünschtenfalls, in eine der Gruppen $-CO-OR$, $-CO-SR$ oder $-CN$ übergeführt werden.

Die Dehydratisierung einer Verbindung der Formel VIa, worin R^9 die Gruppe $-CONH_2$ bedeutet, kann in analoger Weise zu der unter Verfahrensvariante a) beschriebenen Dehydratisierung eines Amides ausgeführt werden. Die Dehydratisierung einer Verbindung der Formel VIa, worin R^9 die Gruppe $-CH=N-OH$ bedeutet, erfolgt zweckmäßig mittels 15 Acetanhydrid oder mit wasserfreiem Natriumacetat in Eis-essig. Die Reaktionstemperatur ist die Rückflusstemperatur des Reaktionsgemisches. Der Druck ist nicht kritisch und die Reaktion wird mit Vorteil bei Atmosphärendruck durchgeführt.

20

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel VIIa mit Kupfer-(I)-, Natrium- oder Kaliumcyanid (Verfahrensvariante h) wird zweckmäßig in einem inerten organischen Lösungsmittel wie beispielsweise in Aethylenglykol, Tetrahydrofuran, 25 Dimethylformamid, Dimethylsulfoxid, Pyridin oder Acetonitril durchgeführt. Bevorzugt ist die Umsetzung mit Kupfer-(I)-cyanid in Dimethylformamid. Temperatur und Druck sind keine kritischen Aspekte in dieser Reaktion. Zweckmässigerweise werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raum-30 temperatur und der Siedetemperatur des Reaktionsgemisches angewendet.

Die Oxidation einer Verbindung der Formel Ic (Verfahrensvariante i) kann in an sich bekannter Weise erfolgen. 35 Die Oxidation eines Methylketons, d.h. einer Verbindung der Formel Ic, worin R^{10} Methyl bedeutet, wird zweckmäßig mit einem Hypohalogenit, vorzugsweise einem Alkalimetallhypochlorit oder -bromit wie Natriumhypobromit, Natriumhypo-

10.10.01

3150312

- 49 -
41

chlorit, Kaliumhypobromit und dergleichen, in einem inerten organischen Lösungsmittel, beispielsweise Dioxan oder Tetrahydrofuran, durchgeführt. Bevorzugte Oxidationsmittel für die Oxidation eines Aldehyds, d.h. einer Verbindung der 5 Formel Ic, worin R¹⁰ Wasserstoff bedeutet, sind Kaliumpermanganat, Chromsäure und dergleichen. Temperatur und Druck sind nicht kritisch; vorzugsweise werden Atmosphärendruck und eine Temperatur zwischen Raumtemperatur und etwa 50°C angewendet.

10

Die Veresterung einer Verbindung der Formel Id oder eines reaktionsfähigen Derivates, vorzugsweise des Säurechlorids, mit einem Alkanol, einem Alkanthiol oder einem geeigneten Salz hiervon kann in analoger Weise zur oben 15 (unter Verfahrensvariante a) beschriebenen Veresterung einer Verbindung der Formel I, worin R¹ die Carboxyl- und R² eine Alkylgruppe bedeutet, erfolgen.

Die Umsetzung einer Verbindung der Formel Ie (Verfahrensvariante k) zum entsprechenden Ester kann nach den an sich bekannten Methoden der Baeyer-Villiger-Reaktion mit einer Persäure, wie beispielsweise mit Caroscher Säure, Perbenzoësäure, Monoperphthalsäure, Peressigsäure, Trifluorperessigsäure und vorzugsweise 3-Chlorperbenzoësäure erfolgen. Die Reaktion wird zweckmäßig in einem inerten organischen Lösungsmittel, vorzugsweise einem chlorierten Kohlenwasserstoff, wie Methylenchlorid, Chloroform und dergleichen, und unter Lichtausschluss durchgeführt. Die Reaktion wird bevorzugt bei Raumtemperatur und Atmosphärendruck 25 durchgeführt; die Reaktionsdauer beträgt im allgemeinen etwa 30 2 bis 3 Tage. Da bei dieser Reaktion das Sauerstoffatom vorwiegend auf der Seite des höher substituierten (der Carbonylgruppe benachbarten) Kohlenstoffatoms unter Retention der Konfiguration eingefügt wird, ist sie vor allem zur 35 Herstellung derjenigen Verbindungen der Formel I geeignet, worin R² eine Alkanoyloxygruppe -O-CO-R' und R' Methyl oder primäres Alkyl bedeutet.

Die Veresterung einer Verbindung der Formel IIIa oder eines geeigneten Salzes hiervon (Verfahrensvariante 1) kann nach den unter Verfahrensvariante a) beschriebenen Methoden der Veresterung einer Hydroxygruppe durchgeführt werden.

- 5 Dieses Verfahren ist zur Herstellung aller Verbindungen der Formel I, worin R² eine Alkanoyloxygruppe -O-CO-R' und R' Alkyl bedeutet, geeignet; insbesondere für diejenigen Verbindungen, worin R' in der Aikanoyloxygruppe sekundäres oder tertiäres Alkyl bedeutet, ergeben sich aber bessere
10 Ausbeuten und geringere Reinigungsprobleme als nach dem Baeyer-Villiger-Verfahren. Das Ausgangsmaterial der Formel IIIa wird hierbei zweckmässig aus einer Verbindung der Formel Ie, worin R' Methyl oder primäres Alkyl bedeutet, durch Baeyer-Villiger-Reaktion und anschliessende Hydrolyse des
15 erhaltenen Esters hergestellt.

Die Veresterung einer Verbindung der Formel VLII oder eines geeigneten Salzes hiervon (Verfahrensvariante m) kann ebenfalls nach den unter Verfahrensvariante a) beschriebenen Methoden der Veresterung einer Hydroxygruppe durchgeführt werden.

Die Verätherung einer Verbindung der Formel VLII kann in analoger Weise zu Verfahrensvariante d) durch Umsetzung 25 eines entsprechenden Alkoholates mit einem Alkylhalogenid erfolgen.

Die Konfiguration des Decalingerüsts wird durch die obigen Reaktionen nicht verändert. Bei Verwendung des entsprechenden Ausgangsmaterials können deshalb sowohl Verbindungen der Formeln IA und IB als auch Gemische der beiden hergestellt werden.

Diejenigen Verbindungen der obigen Formeln Ia-Ie, 35 welche nicht unter die Formel I fallen, sowie die Verbindungen der Formeln II, III, IIIa, IVa, Va, VIa und VIIa sind ebenfalls neu und bilden Gegenstand der vorliegenden Erfahrung. Die Herstellung dieser Ausgangsmaterialien und

18.12.81

- 41 -
43

3150312

Beispiele für die Herstellung von Verbindungen der Formel I sind in den folgenden Reaktionsschemata 1-7 dargestellt, worin A, R, R', R'', R³, R⁴ und X¹ die obigen Bedeutungen haben, R¹¹ Wasserstoff, Methyl oder eine der Gruppen -CH₂R,
5 -OR, -OR'', -CH₂OR, -CH₂OR'', -CO-OR oder -O-CO-R bezeichnet, R¹² einen der für R¹¹ genannten Reste oder die Carboxylgruppe darstellt, X für Sauerstoff oder Schwefel steht, Ts die p-Tosylgruppe bedeutet und das Symbol nw angibt, dass die betreffende Bindung unter oder über der Zeichen-
10 ebene liegen kann, d.h. die Cyanogruppe (in Schema 1 und 3) in α - oder β -Stellung stehen kann bzw. der Cyclohexanring (in Schema 4) trans- oder cis-disubstituiert sein kann.

15

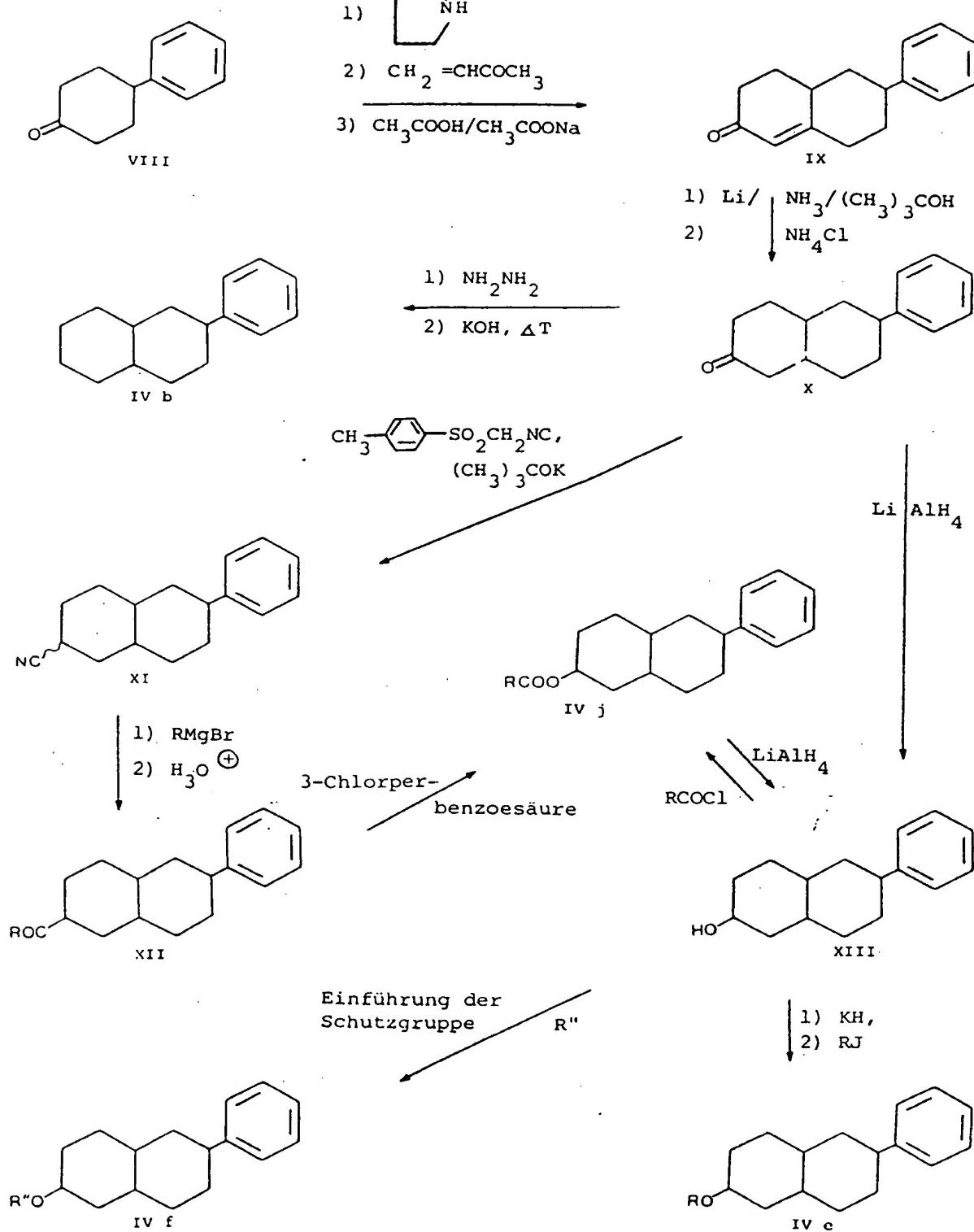
20

25

30

35

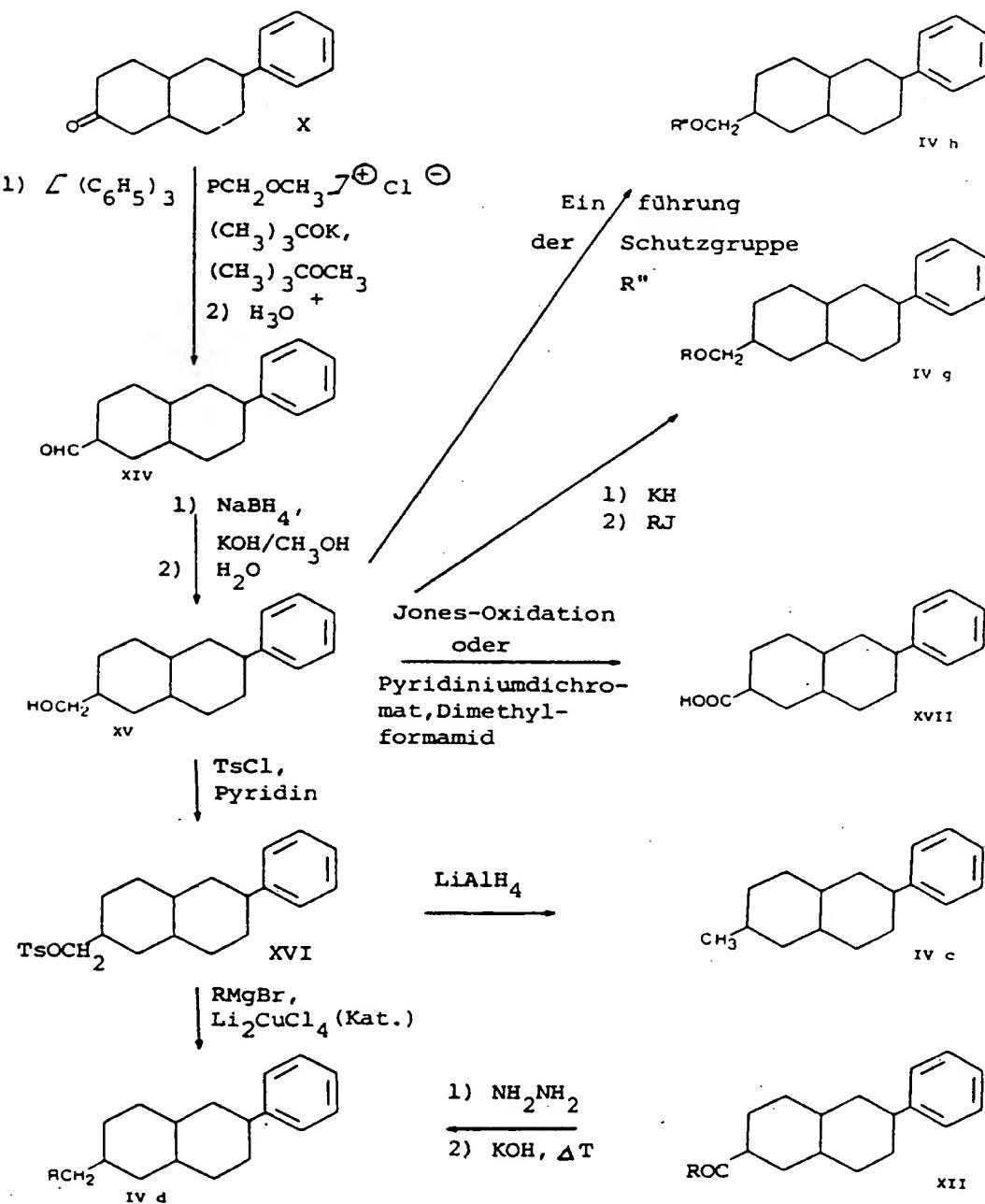
Schema 1



4525-

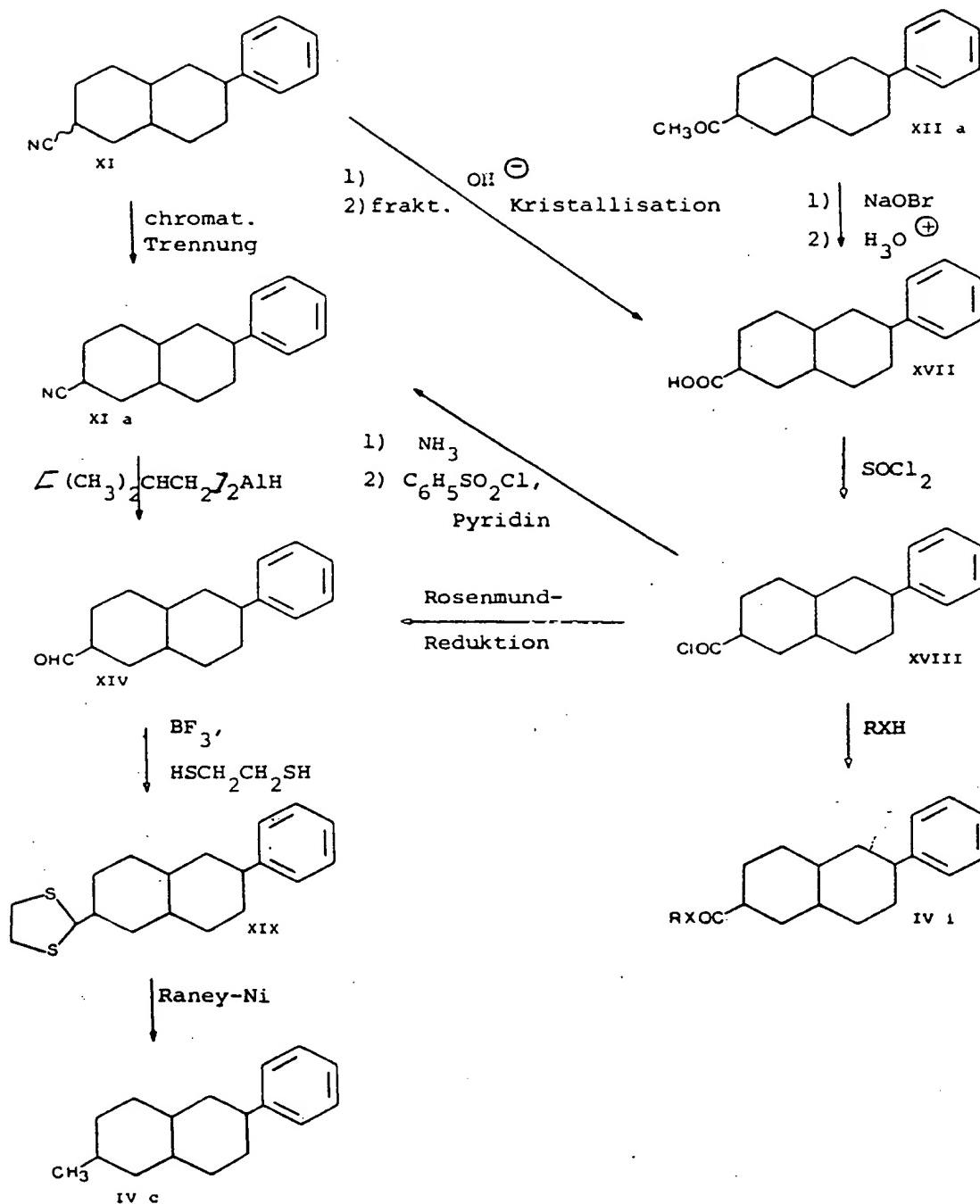
3150312

Schema 2



46
- 24 -18.12.61
3150312

Schema 3

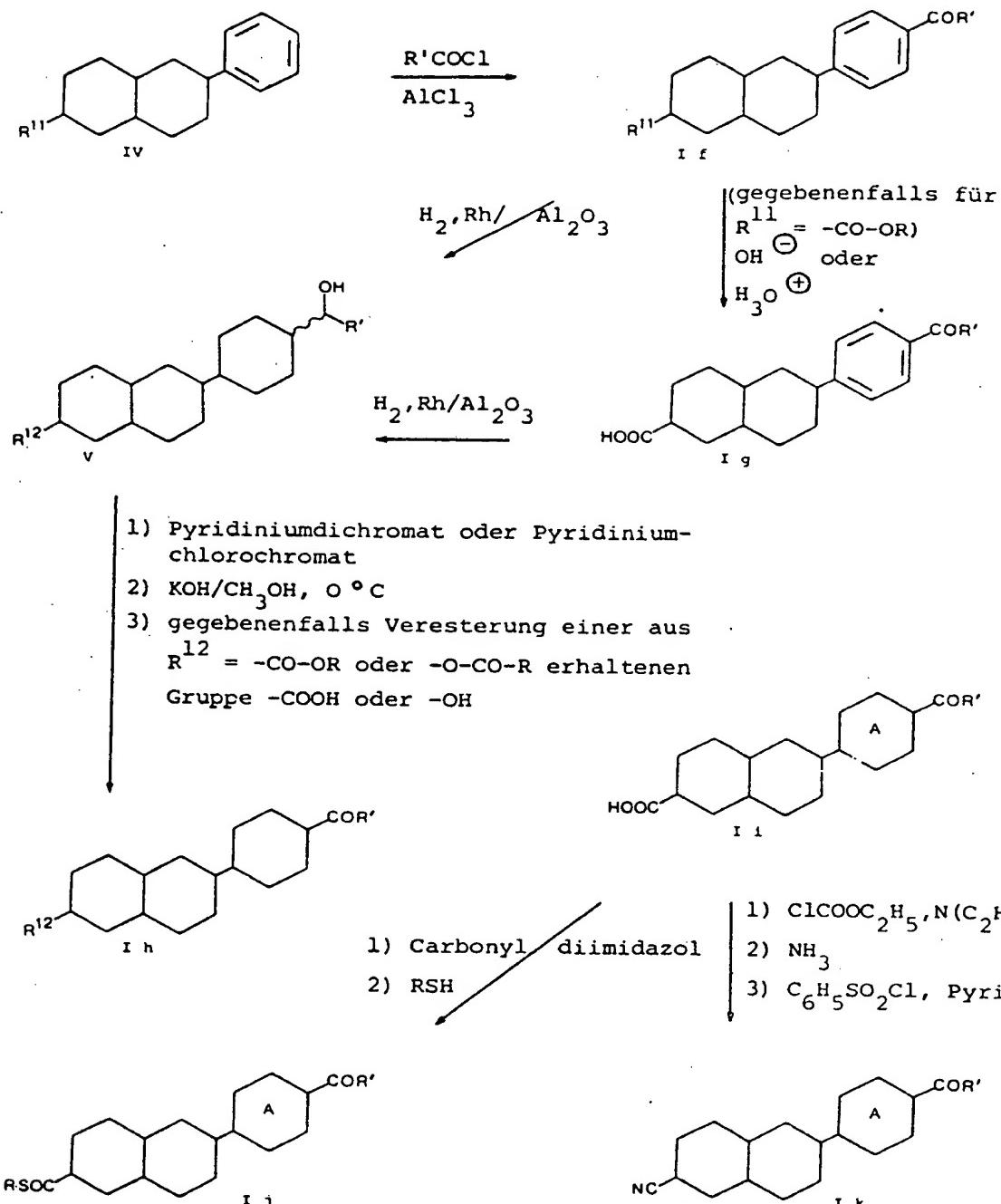


18.10.1981

3150312

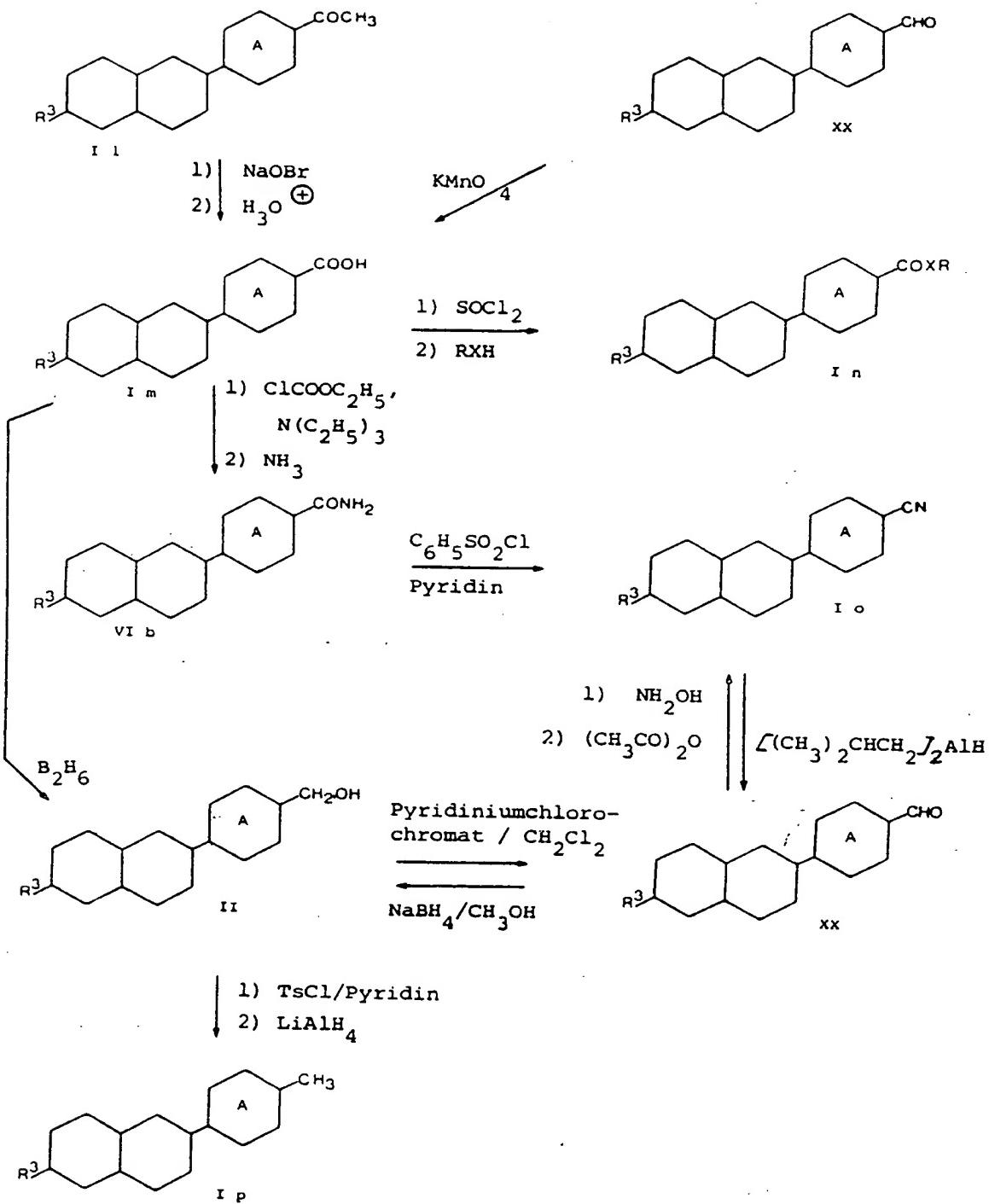
47
- 25 -

Schema 4



3150312

Schema 5

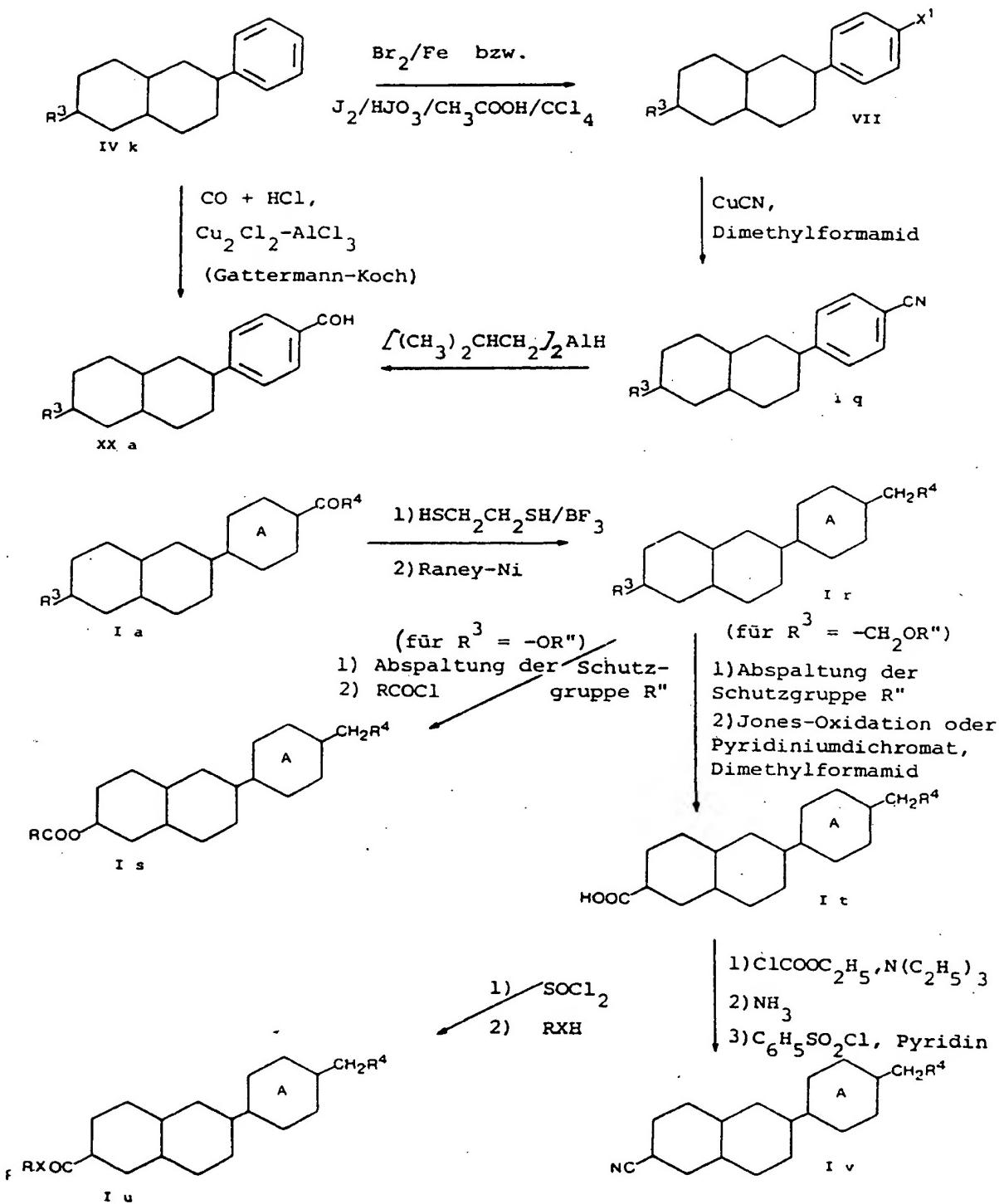


16.12.61

3150312

- 37 -
49

Schema 6

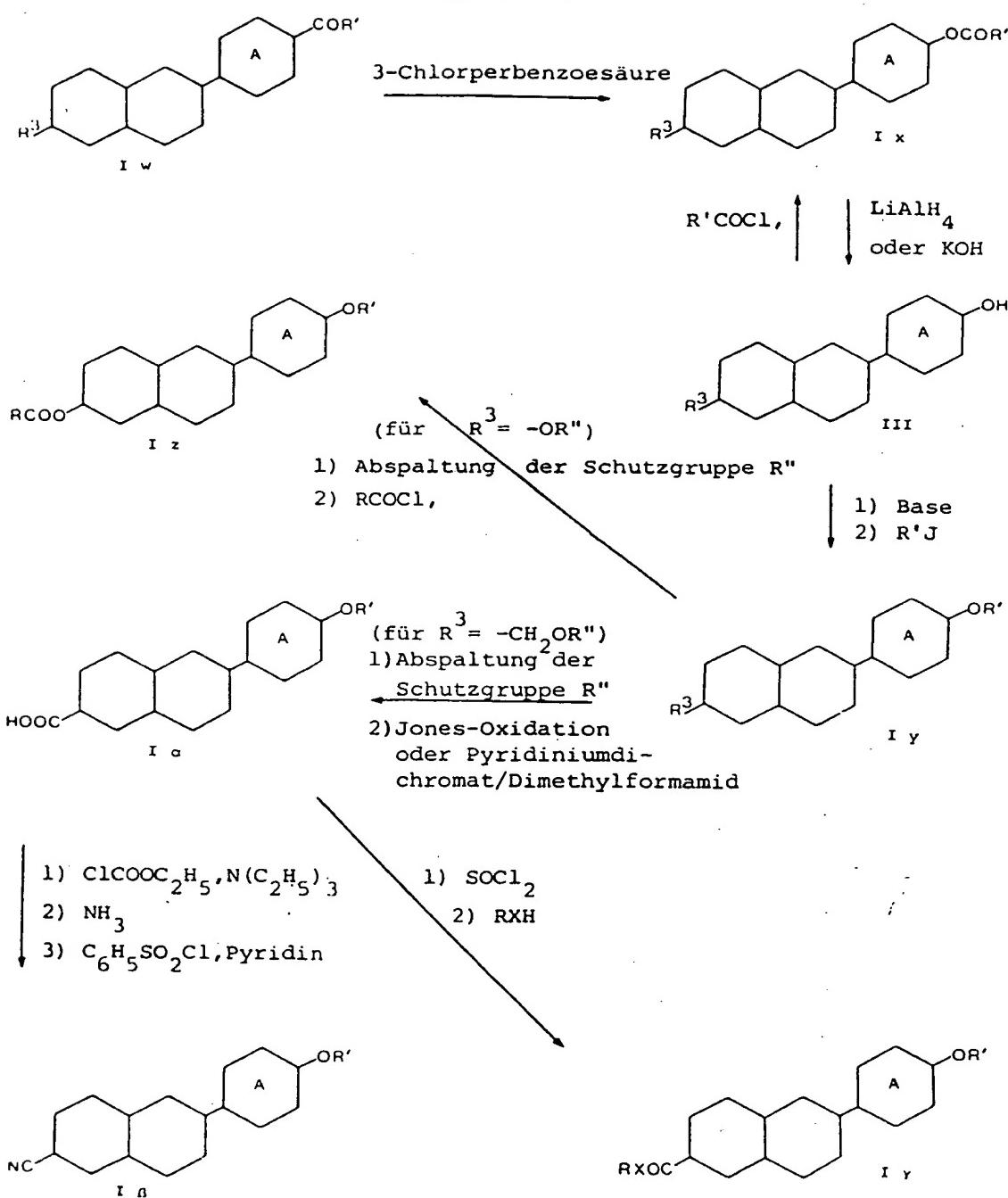


16.12.81

- 50

3150312

Schema 7



19.12.81

- 59 -
51

3150312

Das Diastereomerengemisch der Verbindung der Formel XI kann chromatographisch getrennt werden. Geeigneter ist jedoch die Umsetzung zur Säure der Formel XVII, Trennung durch fraktionierte Kristallisation und Ueberführung in das

- 5 Nitril der Formel XIa. Wird hingegen das Nitril der Formel XI zu einer Verbindung der Formel XII weiter umgesetzt, so erfolgt die Trennung mit Vorteil erst nach der Grignard-Reaktion und der anschliessenden equilibrierenden Hydrolyse durch Kristallisation der Verbindungen der Formel XII.

10

Die Einführung und Abspaltung einer Alkoholschutzgruppe R" (in Schema 1, 2, 6 und 7) kann wie weiter oben beschrieben erfolgen.

- 15 Die Säure der Formel XVII kann beispielsweise ebenfalls aus dem Aldehyd der Formel XIV durch Oxidation mit Kaliumpermanganat erhalten werden.

Das Racemat der Säure der Formel XVII kann, gewünschtenfalls, in die optischen Antipoden gespalten werden. Zweckmässigerweise wird dabei die Säure der Formel XVII mit einer optisch aktiven Base, wie optisch aktivem Phenyläthylamin, Ephedrin, Cinchonidin, Naphthyläthylamin, Methylbenzylamin und dergleichen, umgesetzt, das erhaltene Gemisch der diastereomeren Salze durch Kristallisation getrennt, und das erhaltene optisch aktive Salz hydrolysiert. Ausgehend von einer optisch aktiven Säure der Formel XVII können sodann alle Verbindungen der Formel IA bzw. IB erhalten werden.

- 30 Die Verbindungen der Formel VLII sind neu und bilden ebenfalls Gegenstand der vorliegenden Erfindung. Zur Herstellung dieser Verbindungen kann eine Verbindung der Formel IVj (Schema 1) nach dem Friedel-Crafts-Verfahren z.B. mit Aluminiumchlorid und einem Alkanoylchlorid in p-Stellung des Phenylrings acyliert und anschliessend die Ketogruppe durch katalytische Hydrierung mit Palladium/Kohle zur Methylengruppe reduziert und die Estergruppe verseift bzw. der Ketoester nach dem Baeyer-Villiger-Verfahren z.B. mit

m-Chlorperbenzoësäure in einen Diester übergeführt, dieser beispielsweise mit Lithiumaluminiumhydrid zur Dihydroxyverbindung umgesetzt und die phenolische Hydroxygruppe in Aceton mit Alkyljodid und Kaliumcarbonat veräthert werden.

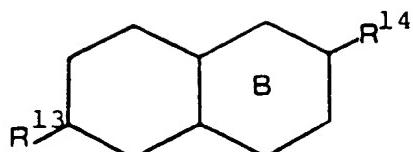
- 5 Die Verbindungen der Formel VLII, worin R²⁶ Methyl oder eine Gruppe -CH₂R' bedeutet, können jedoch einfacher erhalten werden, indem die Verbindung der Formel X nach dem Friedel-Crafts- bzw. dem Gattermann-Koch-Verfahren in p-Stellung des Phenylrings acyliert, dann die Carbonylgruppe am Phenylring durch katalytische Hydrierung mit Palladium/Kohle zur Methylengruppe reduziert und schliesslich die 2-Oxo-Gruppe (am Decalingerüst) mit Lithiumaluminiumhydrid zur Hydroxygruppe reduziert wird.
- 10 15 Die Verbindungen der Formel I können in Form ihrer Gemische mit anderen flüssigkristallinen oder nicht flüssigkristallinen Substanzen verwendet werden, wie z.B. mit Substanzen aus den Klassen der Schiffsschen Basen, Azo- oder Azoxybenzole, Phenylbenzoate, Cyclohexancarbonsäurephenylester, Bi- und Terphenyle, Phenylcyclohexane, Zimtsäurederivate, Phenyl- und Diphenylpyrimidine, Phenyl-dioxane, Cyclohexylphenylpyrimidine und dergleichen. Derartige Verbindungen sind dem Fachmann geläufig und bekannt, z.B. aus den deutschen Offenlegungsschriften 2 306 738,
- 20 25 2 306 739, 2 429 093, 2 356 085, 2 636 684, 2 459 374, 2 547 737, 2 641 724, 2 708 276, 2 811 001, aus den DDR-Patentschriften 139 852, 139 867 und aus der Europäischen Patentanmeldung veröffentlicht unter Nummer 0014885. Viele derartige Substanzen sind zudem im Handel erhältlich. Die 30 erfindungsgemässen Verbindungen können jedoch auch für Mischungen verwendet werden, die nur aus 2 oder mehreren Verbindungen der Formel I bestehen.

Die erfindungsgemässen Mischungen können ausserdem 35 hydrierte Naphthaline der allgemeinen Formel

100-100-001

- 42 -
53

3150312

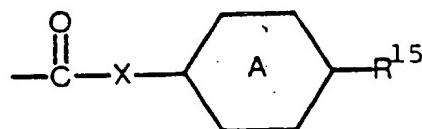


XXI

5

worin Ring B gesättigt oder aromatisch ist und ein gegebenenfalls vorhandener gesättigter Ring B mit dem zweiten Ring trans-verknüpft ist; R¹³ eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen bezeichnet; R¹⁴ Cyano, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen, eine Estergruppe der allgemeinen Formel

15



XXII

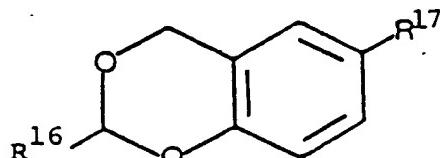
20

oder, sofern Ring B gesättigt ist, zusätzlich eine geradkettige Alkoxygruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen bedeutet; in der Estergruppe der Formel XXII Ring A entweder aromatisch ist und X Sauerstoff oder Schwefel und R¹⁵ Cyano oder eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen darstellt, oder Ring A einen trans-1,4-disubstituierten Cyclohexanring und X Sauerstoff und R¹⁵ Cyano oder eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen bedeutet; und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den vorhandenen Alkyl- und/oder Alkoxygruppen höchstens 12 beträgt,

25

und/oder Benzodioxane der allgemeinen Formel

35



XXIII

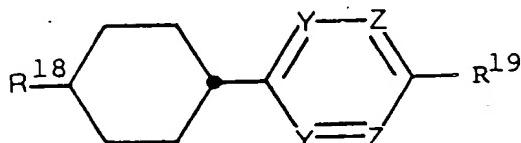
worin R¹⁶ eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen bezeichnet; R¹⁷ Cyano, eine geradkettige Alkylgruppe mit 1 bis 11 Kohlenstoffatomen

oder eine Estergruppe der obigen Formel XXII, worin X, A und R¹⁵ die oben gegebene Bedeutung haben, darstellt; und die Gesamtzahl der Kohlenstoffatome in den vorhandenen Alkyl- und Alkoxygruppen höchstens 12

5 beträgt,

und/oder trans-(4-Alkylcyclohexyl)pyrimidine der allgemeinen Formel

10



XXIV

worin die Symbole Y für Stickstoff und Z für =CH- oder Z für Stickstoff und Y für =CH- stehen, R¹⁸ Alkyl und R¹⁹ Cyano, Alkyl, p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl darstellen, der Ausdruck Alkyl geradkettiges Alkyl mit 1 bis 12 Kohlenstoffatomen oder in einem der Reste R¹⁸ oder R¹⁹ auch eine verzweigte Alkylgruppe C₂H₅-CH(CH₃)-(CH₂)_m- bedeutet, m eine ganze Zahl von 1 bis 3 ist, und die Summe der Kohlenstoffatome in den vorhandenen Alkylgruppen höchstens 14 beträgt, enthalten.

Die Verbindungen der Formeln XXI, XXIII und XXIV sind neu. Diejenigen Verbindungen der Formel XXI, worin R¹⁴ Cyano, geradkettiges Alkyl oder geradkettiges Alkoxy bedeutet, und die Verbindungen der Formel XXIII, worin R¹⁷ Cyano oder geradkettiges Alkyl bedeutet, sind vor allem als Dotierungsmittel in Flüssigkristallmischungen geeignet und im allgemeinen nicht selbst flüssigkristallin. Bei Mischungen, die solche Dotierungsmittel enthalten, muss deshalb darauf geachtet werden, dass sie zusätzlich mindestens eine Verbindung mit flüssigkristallinen Eigenschaften in ausreichender Menge enthalten, so dass auch die Gesamtmischung flüssigkristalline Eigenschaften besitzt. Die übrigen Verbindungen der Formeln XXI und XXIII sowie die Verbindungen der Formel XXIV sind hingegen zum grössten Teil selbst flüssigkristallin.

18-12-01

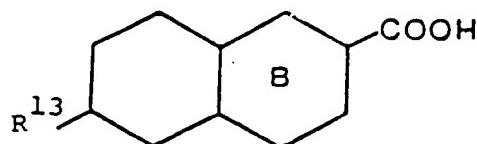
- 45 -
55

3150312

Die Verbindungen der Formel XXI können dadurch hergestellt werden, dass man

- a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXI, worin
5 R^{14} eine Estergruppe der Formel XXII bedeutet, eine Verbin-
dung der allgemeinen Formel

10



- worin R^{13} und B die obige Bedeutung haben,
oder ein reaktionsfähiges Derivat hiervon, beispielsweise
15 das entsprechende Säurechlorid, mit einer Verbindung der

allgemeinen Formel

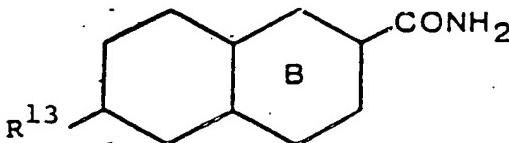
20



worin X, A und R^{15} die obige Bedeutung haben,
verestert,

- b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXI,
25 worin R^{14} Cyano bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen
Formel

30

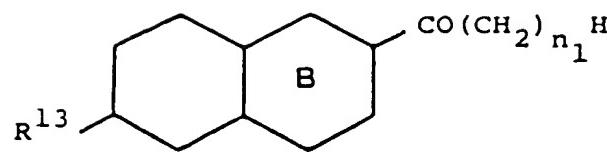


worin R^{13} und B die obige Bedeutung haben,
dehydratisiert,

- 35 c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXI,
worin R^{14} eine geradkettige Alkylgruppe bedeutet, eine
Verbindung der allgemeinen Formel

10.10.91
56
- 4 -

3150312



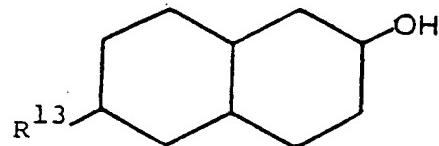
XXVIII

5

worin n_1 eine ganze Zahl von 0 bis 10 bezeichnet und R^{13} und B die obige Bedeutung haben, mit Hydrazin in Gegenwart einer Base umgesetzt,

- 10 d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXI, worin Ring B gesättigt ist und R^{14} eine geradkettige Alkoxygruppe darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel

15



XXIX

- worin R^{13} die obige Bedeutung hat,
20 veräthert.

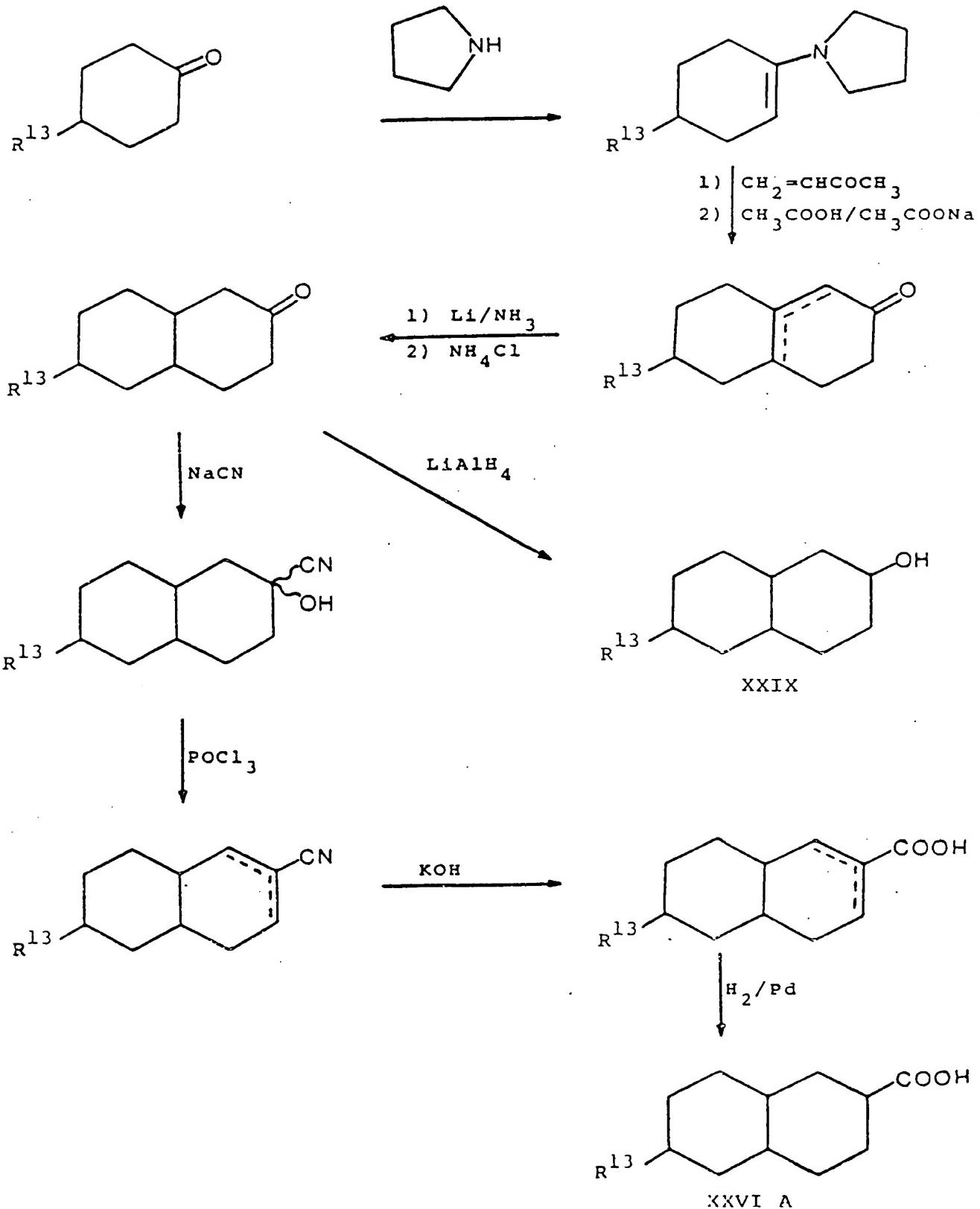
Die Verbindungen der Formel XXV sind bekannte oder Analoge bekannter Verbindungen. Die Herstellung der obigen Verbindungen der Formeln XXVI-XXIX wird anhand der folgenden 25 Reaktionsschemata A-C veranschaulicht, worin R^{13} , B und n_1 die obige Bedeutung haben, n_2 eine ganze Zahl von 1 bis 10 bezeichnet, das Symbol (~) angibt, dass der betreffende Substituent in α- oder β-Stellung (unter oder über der Zeichenebene) stehen kann, und die unterbrochene 30 Linie (----) angibt, dass eine der bezeichneten Bindungen eine Doppelbindung ist, hergestellt werden.

57

-45-

Schema A

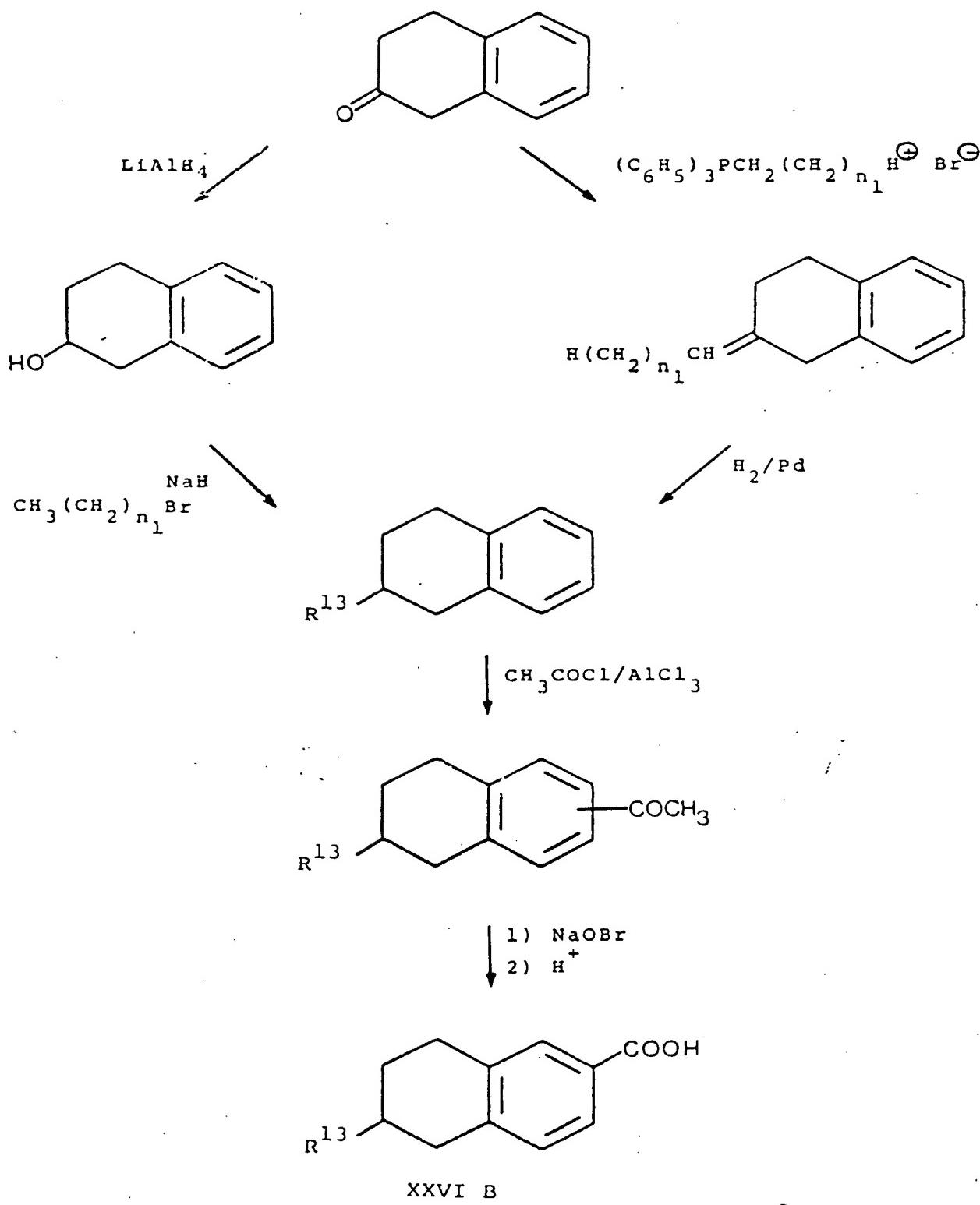
3150312



58
- 40 -

10-12-01

3150312

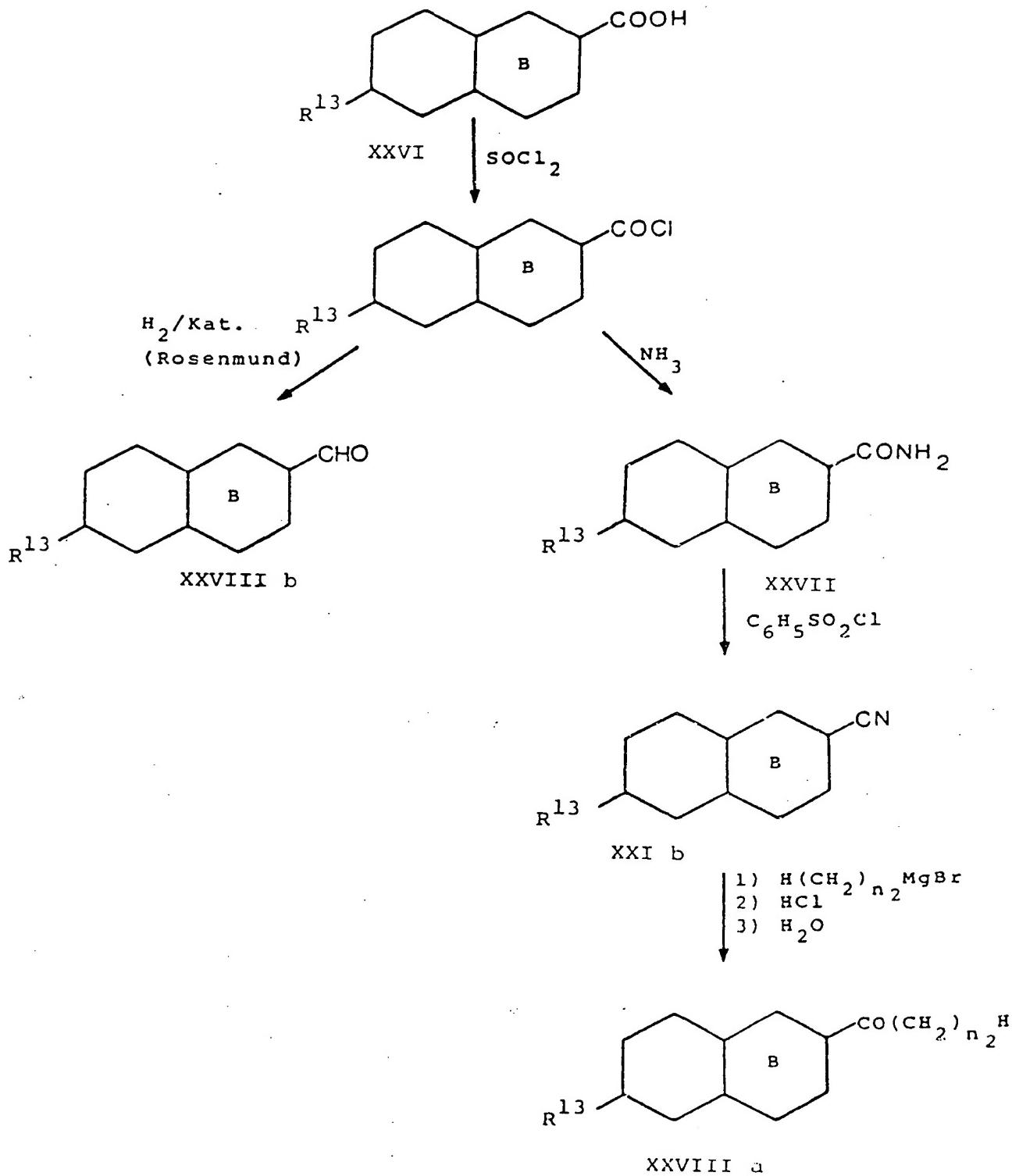
Schema B

59

- 47 -

10.10.61
3150312

Schema c



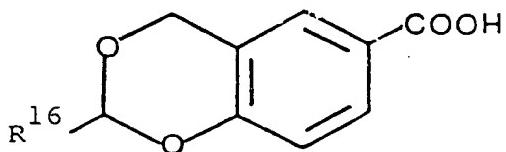
60
- 48 -
10.12.81

3150312

Die Verbindungen der Formel XXIII können dadurch hergestellt werden, dass man

- a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII,
5 worin R¹⁷ eine Estergruppe der Formel XXII bedeutet, eine
Verbindung der allgemeinen Formel

10



XXX

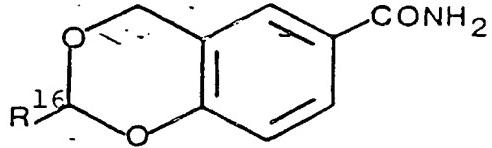
15

worin R¹⁶ die obige Bedeutung hat,
mit einer Verbindung der obigen Formel XXV verestert,

15

- b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII,
worin R¹⁷ Cyano bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen
Formel

20



XXXI

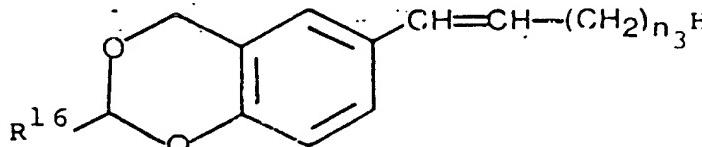
25

worin R¹⁶ die obige Bedeutung hat,
dehydratisiert,

30

- c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII,
worin R¹⁷ eine geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis 11 Kohlen-
stoffatomen bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen
Formel

35

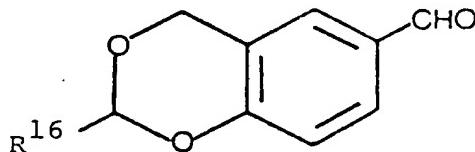


XXXII

worin n_3 eine ganze Zahl von 0 bis 9 bezeichnet und
 R^{16} die obige Bedeutung hat,
katalytisch hydriert,

5 d) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIII,
worin R^{17} Methyl bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen
Formel

10



XXXIII

worin R^{16} die obige Bedeutung hat,
15 mit Hydrazin in Gegenwart einer Base umsetzt.

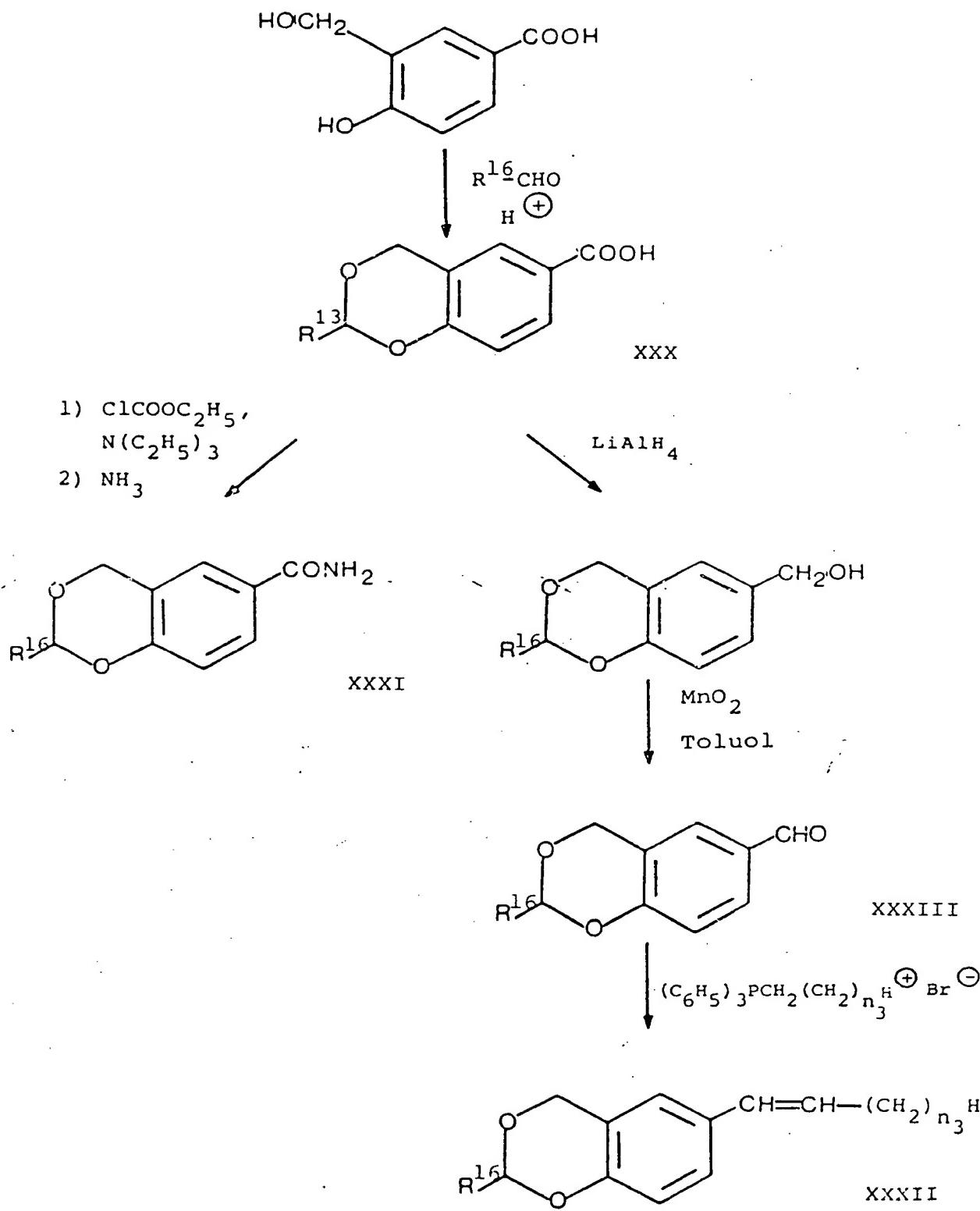
Die als Ausgangsmaterialien verwendeten Verbindungen
der Formeln XXX-XXXIII können nach folgendem Schema D,
worin R^{16} und n_3 die obige Bedeutung haben, hergestellt
20 werden.

25

30

35

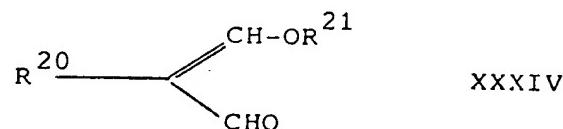
Schema D



Die Verbindungen der Formel XXIV können dadurch hergestellt werden, dass man

- a) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIV,
 5 worin R¹⁹ Alkyl, p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl darstellt, eine Verbindung der allgemeinen Formel

10



15

mit einem Säureadditionssalz, vorzugsweise dem Hydrochlorid, einer Verbindung der allgemeinen Formel



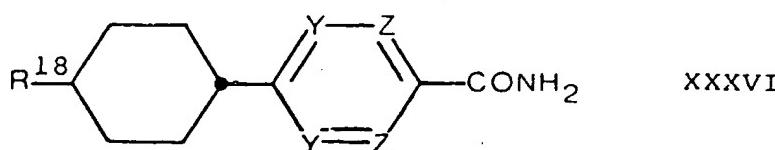
20

worin einer der Reste R²⁰ und R²² trans-4-Alkylcyclohexyl und der andere Alkyl, p-Alkylphenyl oder trans-4-Alkylcyclohexyl darstellt und R²¹ Niederalkyl bedeutet,

25 in Gegenwart einer Base, vorzugsweise einem Alkoholat, umgesetzt,

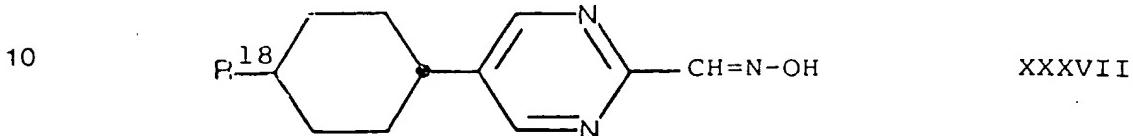
- b) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXIV, worin R¹⁹ Cyano bedeutet, eine Verbindung der allgemeinen
 30 Formel

35



worin R¹⁸, Y und Z die obige Bedeutung haben,
dehydratisiert,

- c) zur Herstellung der Verbindungen der Formel XXXIV,
 5 worin die Symbole Y für =CH- und Z für Stickstoff stehen
 und R¹⁹ Cyano darstellt, eine Verbindung der allgemeinen
 Formel



- 15 worin R¹⁸ die obige Bedeutung hat,
dehydratisiert.

Der Ausdruck "Niederalkyl" umfasst Alkylgruppen mit
 1 bis 5 Kohlenstoffatomen.
 20

Die Verbindungen der Formeln XXXIV und XXXV sind be-
 kannte oder Analoge bekannter Verbindungen [Z. Naturforsch.
33 b, 433 (1978) und 34 b, 1535 (1979)].

- 25 Die Herstellung der Ausgangsstoffe der Formeln XXXVI
 und XXXVII wird anhand der nachstehenden Reaktionsschemata
 E und F veranschaulicht, worin R¹⁸ die obige Bedeutung hat.

30

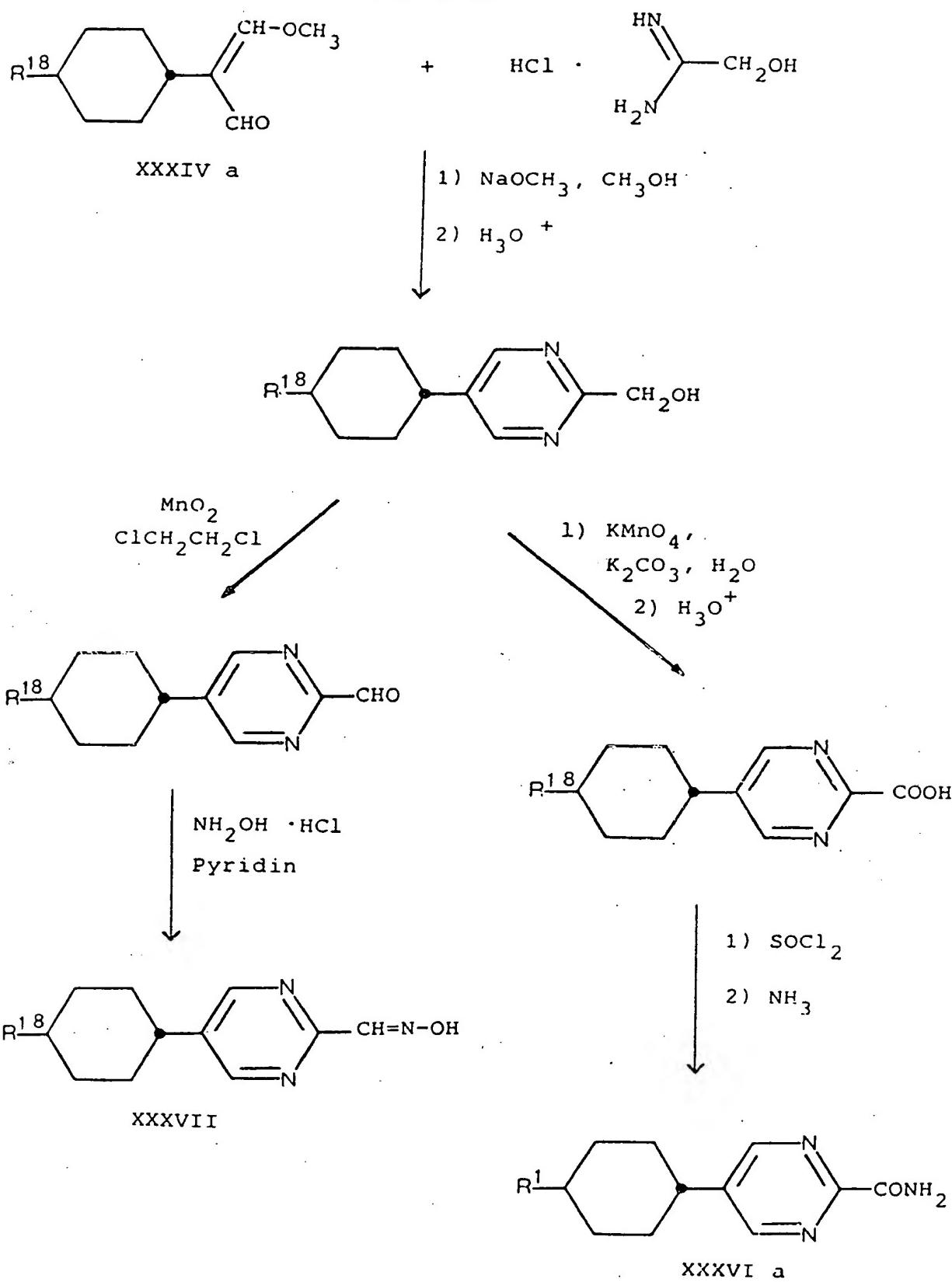
35

65

-53-

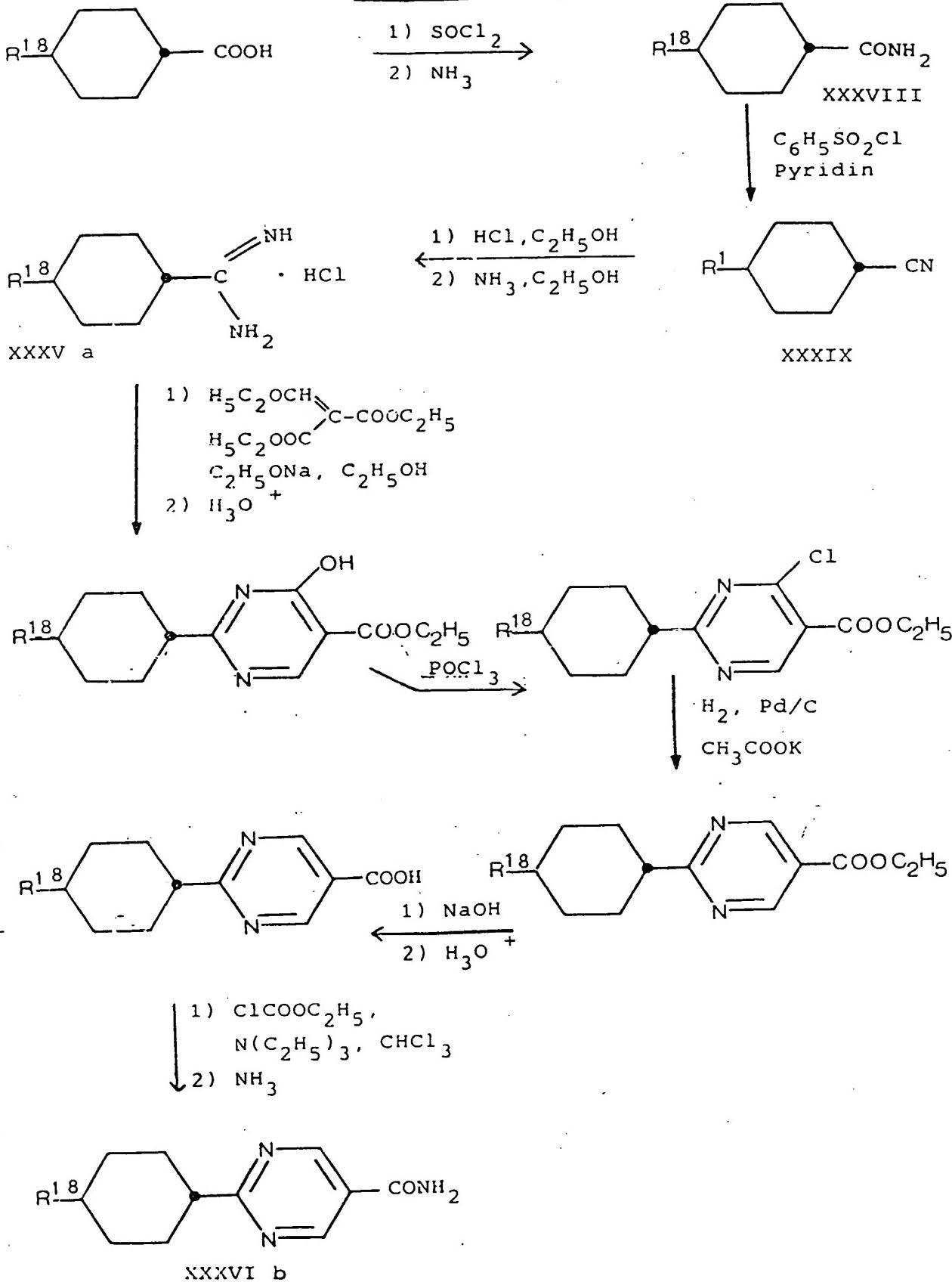
3150312

Schema E



Schema F

- 54 -



Die in den Schemata E und F verwendeten Ausgangssubstanzen oder Analoge dieser Verbindungen sind beispielsweise in Z. Naturforsch. 34 b, 1535 (1979) und in Mol. Cryst. Liq. Cryst. 37, 189 (1976) bzw. 42, 215 (1977) beschrieben.

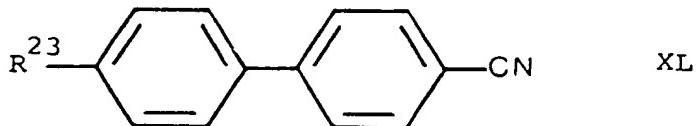
5

Die erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen enthalten, zusätzlich zu einer oder mehreren Verbindungen der Formel I, vorzugsweise eine oder mehrere der folgenden Verbindungen:

10

4-Cyanobiphenyle der allgemeinen Formel

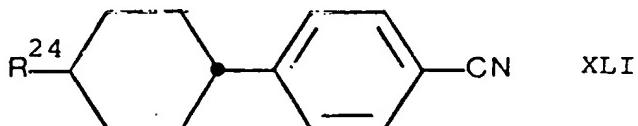
15



worin R²³ eine geradkettige Alkyl- oder Alkoxygruppe mit 2 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet,

20 trans p-(4-Alkylcyclohexyl)benzonitrile der allgemeinen Formel

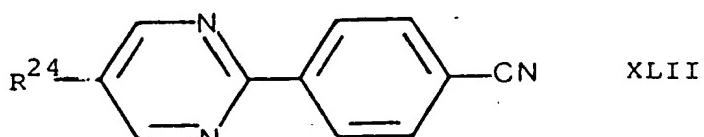
25



worin R²⁴ eine geradkettige Alkylgruppe mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen bedeutet,

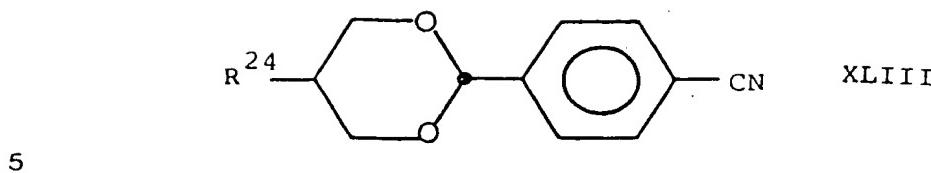
30 p-(5-Alkyl-2-pyrimidinyl)benzonitrile der allgemeinen Formel

35

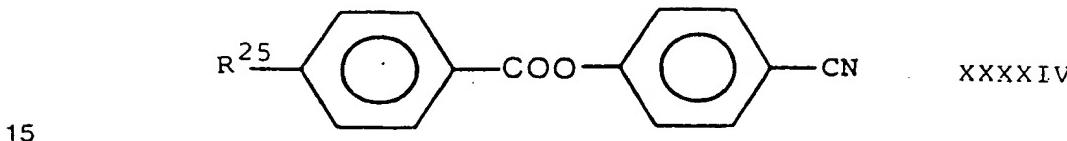


worin R²⁴ die obige Bedeutung hat,
p-(trans-5-Alkyl-m-dioxan-2-yl)benzonitrile der allgemeinen

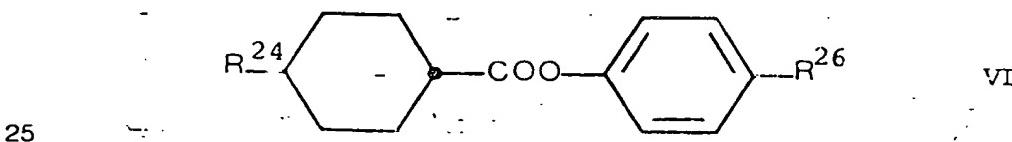
Formel



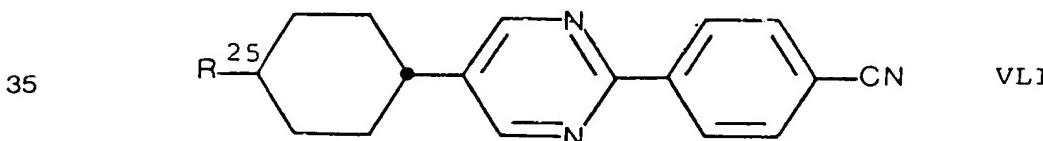
worin R²⁴ die obige Bedeutung hat,
 p-Alkylbenzoësäure-p'-cyanophenylester der allgemeinen
 10 Formel



worin R²⁵ eine geradkettige Alkylgruppe mit 2 bis
 7 Kohlenstoffatomen bedeutet,
 trans-4-Alkylcyclohexancarbonsäure-phenylester der allge-
 20 meinen Formel

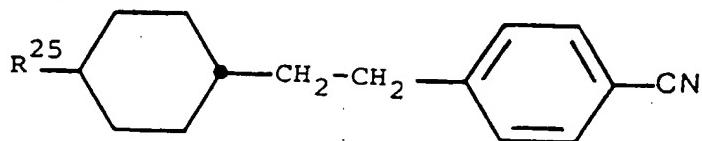


worin R²⁴ die obige Bedeutung hat und R²⁶ Cyano oder
 eine geradkettige Alkoxygruppe mit 1 bis 3 Kohlen-
 stoffatomen bedeutet,
 30 trans-p-[5-(4-Alkylcyclohexyl)-2-pyrimidinyl]benzo-
 nitrile der allgemeinen Formel



worin R²⁵ die obige Bedeutung hat,
 oder p-[2-(trans-4-Alkylcyclohexyl)-1-äthyl]benzonitrile
 der allgemeinen Formel

5



VLIII

10

Das Gewichtsverhältnis der Mischungskomponenten entspricht vorzugsweise der eutektischen Zusammensetzung.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können aus 2 oder mehreren Verbindungen der Formel I oder aus mindestens einer Verbindung der Formel I und einer oder mehreren anderen flüssig-kristallinen oder nicht flüssigkristallinen Substanzen bestehen. Der Anteil der Verbindungen der Formel I in den erfindungsgemäßen Flüssigkristallmischungen beträgt jedoch vorzugsweise etwa 1 bis etwa 80 Molprozente, besonders bevorzugt etwa 5 bis etwa 60 Molprozente. In Mischungen, welche Verbindungen der Formel I, worin R¹ eine Alkyl- und R² eine Alkanoylgruppe bedeuten, enthalten, beträgt jedoch im allgemeinen der Anteil solcher Verbindungen mit aromatischem Ring A bis zu etwa 50 Molprozente und der Anteil solcher Verbindungen mit gesättigtem Ring A bis zu etwa 30 Molprozente.

Die erfindungsgemäßen Mischungen können ferner optisch aktive Verbindungen, beispielsweise optisch aktive Biphenyle, und/oder dichroitische Farbstoffe, beispielsweise Azo-, Azoxy- und Anthrachinon-Farbstoffe, enthalten. Der Anteil solcher Verbindungen wird durch die gewünschte Ganghöhe (pitch), Farbe, Extinktion, die Löslichkeit und dergleichen bestimmt.

35

Die Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigkristallinen Mischungen kann in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B. durch Erhitzen einer Mischung der Komponenten auf eine

Temperatur knapp oberhalb des Klärpunktes und anschließendes Abkühlen.

Die Herstellung einer elektro-optischen Vorrichtung
5 enthaltend eine oder mehrere Verbindungen der Formel I
kann ebenfalls in an sich bekannter Weise erfolgen, z.B.
durch Evakuieren einer geeigneten Zelle und Einbringen der
entsprchenden Verbindung oder Mischung in die evakuierte
Zelle.

10

Die Erfindung betrifft ferner alle neuen Verbindungen,
Mischungen, Verfahren, Verwendungen und Vorrichtungen wie
hierin beschrieben.

15 Beispiele bevorzugter nematischer Gemische sind die
folgenden Mischungsbeispiele 1-12. Die in den Mischungs-
und Synthesebeispielen genannten Verbindungen der Formel I
sowie die entsprechenden Ausgangsmaterialien sind, sofern
nicht ausdrücklich etwas anderes erwähnt wird, Racemate;
20 zur Vereinfachung wird jedoch im allgemeinen nur der Name
eines der optischen Antipoden aufgeführt.

Mischungsbeispiel 1

40 Mol-% 4'-Heptyl-4-cyanobiphenyl,
25 23 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-
phenylester,
21 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-
phenylester,
16 Mol-% (4αH,8αH)-Decahydro-2α-(trans-4-pentylcyclo-
30 hexyl)-6β-pentynaphthalin,
Klp. 76°C

Mischungsbeispiel 2

17 Mol-% 4'-Heptyl-4-cyanobiphenyl,
35 30 Mol-% p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril,
17 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-
phenylester,
16 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-

phenylester,
7 Mol-% p-[5-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-2-pyrimidinyl]-benzonitril,
13 Mol-% (4αH,8αH)-Decahydro-2α-(trans-4-pentylcyclo-
5 hexyl)-6β-pentylnaphthalin,
Klp. 76,6-77,5°C

Mischungsbeispiel 3

5 Mol-% p-(5-Pentyl-2-pyrimidinyl)benzonitril,
10 8 Mol-% p-(5-Heptyl-2-pyrimidinyl)benzonitril,
15 15 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-phenylester,
14 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-phenylester,
15 33 Mol-% p-[2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-äthyl]benzonitril,
15 Mol-% 4'-(4αH,8αH)-Decahydro-6β-methyl-2α-naphthyl]-valerophenon,
5 Mol-% 4'-(4αH,8αH)-Decahydro-6β-propyl-2α-naphthyl]-
20 propio phenon,
5 Mol-% 4'-(4αH,8αH)-Decahydro-6β-pentyl-2α-naphthyl]-butyrophenon,
Smp. <-10°C, Klp. 55,1-55,2°C

Mischungsbeispiel 4

4 Mol-% p-(5-Pentyl-2-pyrimidinyl)benzonitril,
6 Mol-% p-(5-Heptyl-2-pyrimidinyl)benzonitril,
12 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-phenylester,
30 11 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-phenylester,
29 Mol-% p-[2-(trans-4-Pentylcyclohexyl)-1-äthyl]benzonitril,
6 Mol-% 6-Butyl-trans-decalin-2-carbonsäure-trans-4-
35 pentylcyclohexylester,
12 Mol-% 4'-(4αH,8αH)-Decahydro-6β-methyl-2α-naphthyl]-valerophenon,

- 3 Mol-% 4'-(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]-propiophenon,
17 Mol-% 4'-(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]-valerophenon,
5 Smp. < -10°C, Klp. 71°C

Mischungsbeispiel 5

- 8 Mol-% p-(5-Pentyl-2-pyrimidinyl)benzonitril,
14 Mol-% p-(5-Heptyl-2-pyrimidinyl)benzonitril,
10 24 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxyphenylester,
22 Mol-% (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-heptylphenyl)-6 β -propylnaphthalin,
17 Mol-% (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-propylphenyl)-6 β -pentylnaphthalin,
15 15 Mol-% (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -pentylnaphthalin,
Smp. < -10°C, Klp. 52,5°C

20 Mischungsbeispiel 6

- 6 Mol-% p-(5-Pentyl-2-pyrimidinyl)benzonitril,
12 Mol-% p-(5-Heptyl-2-pyrimidinyl)benzonitril,
8 Mol-% p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -äthyl-2 α -naphthyl]-benzonitril,
25 8 Mol-% p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]-benzonitril,
7 Mol-% p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-benzonitril,
14 Mol-% (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-propylphenyl)-6 β -pentylnaphthalin,
30 23 Mol-% (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-butylphenyl)-6 β -pentylnaphthalin,
22 Mol-% (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -pentylnaphthalin,
35 Smp. < -10°C, Klp. 60,3-60,5°C

Mischungsbeispiel 7

- 22 Mol-% 4'-Heptyl-4-cyanobiphenyl,
 21 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-
 phenylester,
 5 19 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-
 phenylester,
 23 Mol-% 4'-(4aaH,8aBH)-Decahydro-6β-propyl-2α-naphthyl]-
 valerophenon,
 15 Mol-% (4aaH,8aBH)-Decahydro-2α-(trans-4-pentylcyclo-
 10 hexyl)-6β-pentylnaphthalin,
 Klp. 79,0-79,4°C

Mischungsbeispiel 8

- 12 Mol-% 4'-Heptyl-4-cyanobiphenyl,
 15 24 Mol-% p-(trans-4-Pentylcyclohexyl)benzonitril,
 13 Mol-% p-(trans-4-Heptylcyclohexyl)benzonitril,
 13 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-
 phenylester,
 12 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-
 20 phenylester,
 10 Mol-% (4aaH,8aBH)-Decahydro-2α-(trans-4-pentylcyclo-
 hexyl)-6β-pentylnaphthalin,
 16 Mol-% 4'-(4aaH,8aBH)-Decahydro-6β-propyl-2α-naphthyl]-
 valerophenon,
 25 Klp. 68,0-68,1°C

Mischungsbeispiel 9

- 32 Mol-% (4aaH,8aBH)-Decahydro-2α-(p-äthylphenyl)-6β-
 pentylnaphthalin,
 30 23 Mol-% (4aaH,8aBH)-Decahydro-2α-(p-butylphenyl)-6β-
 pentylnaphthalin,
 22 Mol-% (4aaH,8aBH)-Decahydro-2α-(p-pentylphenyl)-6β-
 pentylnaphthalin,
 23 Mol-% 4'-(4aaH,8aBH)-Decahydro-6β-propyl-2α-naphthyl]-
 35 valerophenon,
 Smp. <-10°C, Klp. 60,5-60,6°C

10.10.84

3150312

74
- 62 -Mischungsbeispiel 10

- 9 Mol-% p-[$(4\alpha H, 8\beta H)$ -Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]-benzonitril,
 5 7 Mol-% p-[$(4\alpha H, 8\beta H)$ -Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-benzonitril,
 35 Mol-% ($4\alpha H, 8\beta H$)-Decahydro-2 α -(p-äthylphenyl)-6 β -pentynaphthalin,
 25 Mol-% ($4\alpha H, 8\beta H$)-Decahydro-2 α -(p-butylphenyl)-6 β -pentynaphthalin,
 10 24 Mol-% ($4\alpha H, 8\beta H$)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -pentynaphthalin,
 Smp. < -10°C, Klp. 57,3-57,5°C

Mischungsbeispiel 11

- 15 19 Mol-% trans-4-Butylcyclohexancarbonsäure-p-äthoxy-phenylester,
 18 Mol-% trans-4-Pentylcyclohexancarbonsäure-p-methoxy-phenylester,
 20 8 Mol-% p-[$(4\alpha H, 8\beta H)$ -Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]-benzonitril,
 5 Mol-% p-[$(4\alpha H, 8\beta H)$ -Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-benzonitril,
 30 Mol-% ($4\alpha H, 8\beta H$)-Decahydro-2 α -(p-äthylphenyl)-6 β -pentyl-naphthalin,
 25 20 Mol-% ($4\alpha H, 8\beta H$)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -pentynaphthalin,
 Smp. < -10°C, Klp. 62,6-62,7°C

Mischungsbeispiel 12

- 30 6 Mol-% p-[$(4\alpha H, 8\beta H)$ -Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]-benzonitril,
 4 Mol-% p-[$(4\alpha H, 8\beta H)$ -Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-benzonitril,
 35 25 Mol-% ($4\alpha H, 8\beta H$)-Decahydro-2 α -(p-äthylphenyl)-6 β -pentynaphthalin,
 17 Mol-% ($4\alpha H, 8\beta H$)-Decahydro-2 α -(p-butylphenyl)-6 β -pentynaphthalin,

75

- 63 -

3150312

17 Mol-% (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -pentylnaphthalin,

19 Mol-% 4'-(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]-valerophenon,

5 12 Mol-% (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-pentylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin,

Klp. 73,7-74,2°.

Die Herstellung der erfindungsgemässen Verbindungen der
10 Formel I wird anhand der folgenden Beispiele veranschaulicht.

15

20

25

30

35

Beispiel 1

In einem 50 ml-Kolben mit Rückflusskühler wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 568 mg (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -phenylnaphthalin (Reinheit 97,5%) und 0,30 ml n-Valerylchlorid in 10 ml Methylenchlorid vorgelegt und bei Raumtemperatur portionenweise mit 333 mg Aluminiumchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe (ca. 10 Minuten) wurde noch 45 Minuten bei Raumtemperatur und 30 Minuten unter Rückfluss gerührt. Anschliessend wurde der Kolbeninhalt auf 15 ml eiskalte 2N Salzsäure gegossen und dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 15 ml 3N Natronlauge, dreimal mit je 20 ml Wasser und einmal mit 20 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende, kristallisierende Öl (736 mg, 100%) enthielt gemäss gaschromatographischer Analyse 93,3% 4'-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-valerophenon sowie 4,1% des entsprechenden ortho-Isomeren. Wiederholte Kristallisation aus Methanol ergab analysenreines Material; Smp. 63,4°C, Klp. 104,0°C; Rf-Wert 0,34 (3% Essigester/97% Petroläther).

Das als Ausgangsmaterial verwendete (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -phenylnaphthalin wurde wie folgt hergestellt:

a) In einem 1,5 l-Sulfierkolben mit Wasserabscheider, Thermometer und Rückflusskühler wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 174 g 4-Phenylcyclohexanon und 149 ml frisch über Kaliumhydroxid destilliertem Pyrrolidin in 700 ml Benzol während 17 Stunden zum Rückfluss erhitzt und dabei 18 ml Wasser abgeschieden. Anschliessend wurde zuerst bei Normaldruck und dann bei 12 mmHg und 0,1 mmHg Benzol sowie überschüssiges Pyrrolidin abdestilliert und das zurückbleibende, kristalline Enamin wieder in 700 ml Benzol gelöst. Die resultierende homogene Lösung wurde nun unter Eiskühlung während 70 Minuten tropfenweise mit 86,6 ml

frisch destilliertem Methylvinylketon versetzt, so dass die Innentemperatur 25°C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch während 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt, anschliessend mit einer Pufferlösung (pH 5) von 68 g Natriumacetat-trihydrat in 83 ml Essigsäure und 83 ml Wasser versetzt und nochmals 4 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde zweimal mit je 300 ml Aether extrahiert und der Extrakt mit zweimal je 300 ml 2N Salzsäure, einmal 400 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und einmal 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das resultierende braune Öl (225 g) enthielt gemäss gas-chromatographischer Analyse 11,4% 4-Phenylcyclohexanon, 17,8% 1,2,3,4,5,6,7,8-Octahydro-2-oxo-6-phenylnaphthalin, 61,3% 2,3,4,4aβ,5,6,7,8-Octahydro-2-oxo-6α-phenylnaphthalin sowie weitere höhermolekulare Verbindungen. Fraktionierte Destillation und Kristallisation aus Hexan ergab 99,1 g an farblosen Kristallen mit einem Gehalt von 91,6% 2,3,4,-4aβ,5,6,7,8-Octahydro-2-oxo-6α-phenylnaphthalin (nochmalige Kristallisation ergab eine Reinheit von etwa 97%). Die Mutterlauge wurde eingeengt, die zurückbleibende kristalline Masse in einem Gemisch von 300 ml Tetrahydrofuran und 200 ml 2N Salzsäure gelöst und während 6 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde zweimal mit je 200 ml Aether extrahiert und der Extrakt mit 200 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und 200 ml Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Fraktionierte Kristallisation aus Hexan ergab weitere 33,6 g farblose Kristalle von 2,3,4,4aβ,5,6,7,8-Octahydro-2-oxo-6α-phenylnaphthalin (Reinheit 93,6%). Gesamtausbeute 54,2%. Smp. 78-79°C.

b) In einem 750 ml-Sulfierkolben mit Trockeneiskondenser, Tropftrichter und Rührer (aus Glas) wurden unter Argonbe-35 gasung bei -78°C 280 ml Ammoniak kondensiert und mit 1,6 g zerkleinertem Lithium-Draht versetzt. Die tiefblaue Lösung wurde noch während 15 Minuten gerührt und anschliessend bei -33°C mit einer Lösung von 15,0 g 2,3,4,4aβ,5,6,7,8-

Octahydro-2-oxo-6 α -phenylnaphthalin (Reinheit 92,5%) in 5,5 ml t-Butanol und 50 ml Aether versetzt. Anschliessend wurde noch 2 Minuten gerührt, dann vorsichtig festes Ammoniumchlorid zugegeben, um überschüssiges Lithium zu entfernen, und der Ammoniak abgedampft. Die zurückbleibende, halbkristalline Masse wurde in 300 ml Wasser und 300 ml Aether verteilt, die wässrige Phase abgetrennt und noch zweimal mit je 300 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 200 ml Wasser und einmal mit 10 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene Rohprodukt (14,0 g), welches neben dem Hauptprodukt (4 $\alpha\beta$ H,8 $\alpha\alpha$ H)-Decahydro-2-oxo-6 α -phenylnaphthalin noch die entsprechenden, diastereomeren Alkohole enthielt, wurde in 120 ml Aceton 15 gelöst und bei 0°C mit einem Ueberschuss 8N Chromsäure H₂CrO₄ (Org. Synth. 42, 79 /1962)) versetzt. Anschliessend wurde noch 15 Minuten gerührt, überschüssiges Oxidationsmittel mit Isopropanol zerstört, filtriert und mit Aceton nachgewaschen. Das Filtrat wurde eingeengt, der Rückstand 20 in 300 ml Wasser und 300 ml Aether verteilt, die wässrige Phase abgetrennt und noch zweimal mit je 200 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 200 ml Wasser und einmal mit 300 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Fraktionierte Destillation des erhaltenen, gelben Oeles (13,0 g) ergab im Hauptlauf (0,04 mmHg/130-139°C) 25 11,5 g (4 $\alpha\beta$ H,8 $\alpha\alpha$ H)-Decahydro-2-oxo-6 α -phenylnaphthalin als kristallisierendes, farbloses Oel in einer Reinheit von 94,4%. Durch Umkristallisation aus Hexan wurde reines Keton erhalten; Smp. 55,2°C; Rf-Wert 0,43 (Toluol/Essigester 30 9:1). Ausbeute 76,3%.

c) In einem 350 ml-Sulfierkolben mit Thermometer und Tropftrichter wurden unter Argonbegasung bei ca. -5°C 6,33 g 35 (4 $\alpha\beta$ H,8 $\alpha\alpha$ H)-Decahydro-2-oxo-6 α -phenylnaphthalin (Reinheit 92%) und 5,47 g Toluol-4-sulfonylmethylisocyanid in 100 ml Dimethoxyäthan vorgelegt und mit einer warmen Suspension von 5,66 g Kalium-t-butylat in 20 ml t-Butanol so versetzt,

dass die Innentemperatur 0°C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde der Tropftrichter mit 2 ml t-Butanol gespült. Das Reaktionsgemisch wurde auf 25°C erwärmt (wobei ein voluminöser Niederschlag auszufallen begann) und bei dieser 5 Temperatur während 75 Minuten gerührt. Anschliessend wurde der grösste Teil der Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 100 ml Petroläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 100 ml Wasser und mit 100 ml 10 sättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende, gelbliche Öl (6,15 g), welches gemäss gaschromatographischer Analyse 46% (4a β H,8a α H)-Decahydro-6 α -phenylnaphthalin-2 β -carbonitril und 50,8% -2 α -carbonitril enthielt, wurde ohne weitere Reinigung in der folgenden Reaktion eingesetzt.

d) In einem trockenen 200 ml-Sulfierkolben mit Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Argonbegasung 1,36 g Magnesiumspäne mit 10 ml trockenem Aether 20 überschichtet und nach Zugabe eines Jodkristalls tropfenweise mit einer Lösung von 6,03 ml n-Butylbromid in 40 ml trockenem Aether versetzt, so dass ein leichter Rückfluss aufrechterhalten wurde. Nach beendeter Zugabe wurde noch während 30 Minuten weitergerührt und dann innert 5 Minuten 25 eine Lösung von 6,15 g des in Absatz c) beschriebenen Nitrilgemisches in 40 ml trockenem Aether zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde nun während 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt, anschliessend sorgfältig mit 50 ml 2N Salzsäure versetzt und nochmals während 1 Stunde zum Rückfluss erhitzt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und noch zweimal mit je 200 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 200 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung und mit 200 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene, 30 kristallisierende Öl (7,54 g), welches gemäss gaschromatographischer Analyse 93,8% (4a β H,8a α H)-Decahydro-6 α -phenyl-2 β -valerylnaphthalin, 1,3% der entsprechenden 2 α -Valeryl-Verbindung sowie 0,9% (4a β H,8a α H)-Decahydro-6 α -phenyl-

naphthalin-2-carbonitril enthielt, wurde ohne weitere Reingung in der folgenden Reaktion eingesetzt. Durch zusätzliche Umkristallisation aus Methanol konnte reines ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro-6 α -phenyl-2 β -valerylnaphthalin erhalten

5 werden: Smp. 58-59°C; Rf-Wert 0,80 (10% Essigester/90% Petroläther).

e) In einem 100 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 7,54 g des in Absatz d) 10 beschriebenen Rohproduktes von ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro-6 α -phenyl-2 β -valerylnaphthalin, 2,72 ml Hydrazinhydrat, 30 ml Diäthylenglykol und 30 ml Aethanol während 105 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde, nach Zugabe von 3,37 g festem Kaliumhydroxid, das Reaktionsgemisch innert etwa 15 30 Minuten sukzessive (unter Abdestillation des Aethanols) auf 225°C erwärmt und 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in 200 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 200 ml Petroläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 20 200 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des erhaltenen, kristallisierenden Oeles (6,64 g) mit Hexan an einer kurzen Kolonne mit Kieselgel ergab 5,65 g ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -phenylnaphthalin (Reinheit 97,5%) als farblose Kristalle; 25 Smp. 54-55°C. Rf-Werte (Hexan): Edukt 0,05, Produkt 0,44. Gesamtausbeute bezogen auf ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro-2-oxo-6 α -phenylnaphthalin 78,5%.

Das Ausgangsmaterial der Formel IVa, worin R^6 Methyl 30 bedeutet, (zur Herstellung der 6 β -Methyl-Verbindungen) kann nicht nach obigem Verfahren hergestellt werden. Diese Verbindung wurde wie folgt erhalten:

In einem 100 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler und 35 Tropftrichter wurde unter Argonatmosphäre eine Suspension von 95 mg Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran vorgelegt, mit einer Lösung von 1,00 g ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro-6 α -phenyl-2 β -(tosyloxymethyl)naphthalin

18.11.81

89
- 69 -

3150312

(hergestellt nach Beispiel 15) in 10 ml absolutem Tetrahydrofuran versetzt und anschliessend während 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dann wurden vorsichtig 10 ml 2N Salzsäure zugegeben und die abgetrennte wässrige Phase noch 5 zweimal mit je 30 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen; über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des erhaltenen Rohproduktes (560 mg) mit Hexan an einer kurzen Kolonne mit Kieselgel ergab 528 mg (92%) (4 α H,-10 8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -methyl-2 α -phenylnaphthalin als kristallisierendes Öl (Reinheit 99,9%); Smp. 43,7°C; Rf-Wert (Hexan) 0,74.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

- 15 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -methyl-2 α -naphthyl]-propiophenon; Smp. 83,8°C, Klp. 79,0°C (monotrop).
20 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -methyl-2 α -naphthyl]valerophenon; Smp. 58,8°C, Klp. 62,0°C.
25 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -äthyl-2 α -naphthyl]-valerophenon; 3 Modifikationen mit Smp. 44,8°C, 49,2°C und 61,6°C, Klp. 76°C.
30 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]acetophenon; Smp. 70,5°C, Klp. 92,5°C.
35 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]propiophenon; Smp. 69,7°C, Klp. 122,5°C.
40 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]valerophenon; Smp. 52,8°C, Klp. 96,8°C.
45 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]heptanophenon; Smp. 62,4°C, Klp. 99,2°C.
50 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -butyl-2 α -naphthyl]valerophenon; Smp. 70,2°C, Klp. 97,5°C.
55 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]acetophenon; Smp. 68,3°C, Klp. 97,1°C.
60 4'-[(4 α H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]propiophenon; Smp. 75,2°C, Klp. 125,7°C.

4'-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-butyrophenon; Smp. 59,8°C, Klp. 95,7°C.

4'-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -heptyl-2 α -naphthyl]-propiophenon; Smp. 60,1°C, Klp. 122,0°C.

5 (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -äthyl-2 α -phenylnaphthalin; Smp. 29,9°C.

(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -phenylnaphthalin; Smp. 64,0°C.

(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -butyl-2 α -phenylnaphthalin; 10 Smp. 43,5-45,2°C.

(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -heptyl-2 α -phenylnaphthalin.

(4 β H,8 α H)-Decahydro-6 α -phenyl-2 β -propionylnaphthalin; Smp. 52-54°C.

(4 β H,8 α H)-Decahydro-6 α -phenyl-2 β -butyrylnaphthalin; 15 Smp. 52,2-54,6°C.

Beispiel 2

In einem 25 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler wurde 20 unter Argonatmosphäre ein Gemisch von 354 mg Rohprodukt von (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -(p-bromophenyl)-naphthalin (Gehalt 68%), 107,5 mg Kupfer-(I)-cyanid und einem Tropfen Pyridin in 4 ml trockenem Dimethylformamid während 24 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde anschliessend auf 10 ml 30%ige Natriumcyanid-Lösung gegossen und dreimal mit je 30 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden dreimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des zurückbleibenden 30 Oeles (281 mg) an 20 g Kieselgel unter Verwendung von Hexan-Toluol 2:1 als Laufmittel ergab in der Reihenfolge der Eluierung 29 mg o-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzonitril, 29 mg Gemisch des o- und des p-substituierten Benzonitrils und 140 mg an gewünschtem p-[(4 α H,-35 8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzonitril, welches nach Abdampfen des Lösungsmittels farblose Kristalle mit Schmelzpunkt 71,7°C und Klp. 124,5°C bildete. Rf-Werte

(Hexan/Toluol 2:1): o-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzonitril 0,27, p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzonitril 0,19.

- 5 Das als Ausgangsmaterial verwendete Rohprodukt von (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -(p-bromophenyl)naphthalin wurde wie folgt hergestellt:

In einem 25 ml-Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurde unter Argonatmosphäre ein Gemisch von 284 mg (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -phenylnaphthalin (hergestellt nach Beispiel 1) und 60 mg Eisenpulver in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff vorgelegt und unter Rückfluss innert 15 Minuten tropfenweise mit 1,15 ml einer 1N Lösung von 10 Brom in Tetrachlorkohlenstoff versetzt. Nach beendeter Zusage wurde das Reaktionsgemisch noch während 80 Minuten zum Rückfluss erhitzt und anschliessend auf 10 ml 10%ige Natriumthiosulfat-Lösung gegossen und zweimal mit je 20 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 15 20 ml 1N Natronlauge und mit 20 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Das zurückbleibende, kristallisierende Oel (354 mg) welches gemäss gaschromatographischer Analyse 12% (4 α H,-8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -phenylnaphthalin, 68% (4 α H,-8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -(p-bromophenyl)naphthalin und 25 15,4% des entsprechenden ortho-Isomeren enthielt, konnte ohne weitere Reinigung in der folgenden Reaktion eingesetzt werden. Rf-Werte (Hexan): Edukt 0,44, Produkte 0,51 und 0,38.

30

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -methyl-2 α -naphthyl]-35 benzonitril; Smp. 88,5°C, Klp. 73,9°C (monotrop).

p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -äthyl-2 α -naphthyl]-benzonitril; Smp. 74,5°C, Klp. 95,5°C.

p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril; Smp. 77,3°C, Klp. 126,5°C.

p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -butyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril; Smp. 61,3°C, Klp. 116°C.

5 p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -heptyl-2 α -naphthyl]-benzonitril; Smp. 78,6°C, Klp. 117,5°C.

Beispiel 3

10 In einem 100 ml-Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Argonatmosphäre 2,70 g 4'-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]acetophenon (Herstellung analog zu Beispiel 1) in 33 ml Dioxan bei Raumtemperatur vorgelegt und mit 23,1 ml einer kalten (0-5°C), separat hergestellten (aus 2,1 ml Brom und 21 ml 6N Natronlauge) Hypobromitlösung versetzt. Nach wenigen Minuten fiel ein voluminöser Niederschlag aus, welcher beim anschliessenden Erwärmen auf 50°C noch stark zunahm. Nach insgesamt 60 Minuten Rühren (Prüfung auf 20 Hypobromit negativ) wurde das Reaktionsgemisch mit etwa 40 ml 4N Salzsäure auf pH 1-2 gestellt und dreimal mit je 100 ml Methylenechlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden noch zweimal mit je 100 ml Wasser und einmal mit 100 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Kristallisation des festen 25 Rohproduktes (3,1 g) aus Chloroform ergab 1,88 g (65%) p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzoësäure als farblose Plättchen; Smp. 137,6°C, Klp. 302,5°C; Rf-Wert (Chloroform/Essigester 1:1) 0,23-0,38 (länglicher Fleck).

30 In analoger Weise kann folgende Verbindung hergestellt werden:

35 p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]benzoësäure; Smp. 143,7°C, Klp. 312,5°C.

10.10.01

85
- 23 -

3150312

Beispiel 4

In einem 50 ml-Rundkolben mit Magnetrührer wurden unter Argonatmosphäre 1,05 g p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzamid in 9,2 ml Pyridin suspendiert und bei Raumtemperatur mit 1,3 ml Benzolsulfochlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde über Nacht bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend auf ein Gemisch von 30 g Eis und 30 g 2N Salzsäure gegossen und dreimal mit je 100 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden einmal mit 50 ml 2N Salzsäure und zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des Rohproduktes (968 mg) an Kieselgel unter Verwendung von 3% Essigester/97% Petroläther als Laufmittel ergab 931 mg (94%) p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzonitril als farbloses, kristallisierendes Oel (Reinheit 96%). Umkristallisation aus Methanol lieferte analysenreines Material; Smp. 71,7°C, Klp. 124,5°C; Rf-Wert (3% Essigester/97% Petroläther) 0,33.

20

Das als Ausgangsmaterial verwendete p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzamid wurde wie folgt hergestellt:

25 In einem 100 ml-Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer, Rückflusskühler und Gaseinleitung wurde unter Argonatmosphäre ein Gemisch von 1,88 g p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzoësäure (hergestellt nach Beispiel 3) und 1,03 ml Triäthylamin in 27 ml Chloroform bei 0°C mit 30 0,75 ml Chlorameisensäureäthylester versetzt. Anschliessend wurde die homogene Reaktionslösung noch 15 Minuten bei dieser Temperatur gerührt und dann während 10 Minuten Ammoniak in starkem Strom eingeleitet. Dabei entstand sofort ein voluminöser Niederschlag. Das Reaktionsgemisch 35 wurde noch während 1 Stunde gerührt, danach mit Chloroform in einen 250 ml Rundkolben gespült und im Vakuum zur Trockene eingeengt. Der zurückbleibende, feste Rückstand wurde in 25 ml Wasser aufgeschlämmt, filtriert, mit Wasser gewaschen

und über Nacht bei 50°C/12 mmHg über Kaliumhydroxid getrocknet. Es wurden 1,08 g (58%) rohes p-[(4aαH,8aβH)-Decahydro-6β-pentyl-2α-naphthyl]benzamid als farbloses Pulver erhalten, welches nach einmaliger Kristallisation aus Chloroform 5 farblose Kristalle mit Smp. 232-235°C bildete. Rf-Werte (Chloroform/Essigester 1:1): Edukt 0,23-0,38 (länglicher Fleck), Produkt 0,28.

In analoger Weise können alle in Beispiel 2 beschriebenen Benzonitrile hergestellt werden.

Beispiel 5

In einem 100 ml-Sulfierkolben mit Tropftrichter und 15 Thermometer wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 0,32 ml absolutem Methanol und 7,5 ml absolutem Pyridin bei 3°C vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von p-[(4aαH, 4aβH)-Decahydro-6β-pentyl-2α-naphthyl]benzoësäurechlorid (erhalten durch 2-stündiges Kochen von 2,46 g gemäss Beispiel 3 herstellter p-[(4aαH,8aβH)-Decahydro-6β-pentyl-2α-naphthyl]benzoësäure in 15 ml Thionylchlorid und anschliessende Entfernung des überschüssigen Thionylchlorids im Vakuum) in 10 ml absolutem Benzol versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch über Nacht bei 20 Raumtemperatur stehengelassen, anschliessend auf eine Mischung von 15 g Eis und 15 ml konzentrierter Salzsäure gegossen und dreimal mit je 50 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden einmal mit 12 ml eiskalter 1N Natronlauge und zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, 25 über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Kristallisation der zurückbleibenden, kristallinen Masse aus Methanol ergab p-[(4aαH,8aβH)-Decahydro-6β-pentyl-2α-naphthyl]benzoësäure-methylester als farblose Kristalle; Smp. 60,4°C, Klp. 30 111,5°C; Rf-Wert (Toluol) 0,43.

35

Methylester können ebenfalls nach folgendem Verfahren hergestellt werden:

In einem schlifffreien 25 ml-Kolben wurden 51 mg p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzoësäure (hergestellt gemäss Beispiel 3) in 10 ml Aether gelöst und bei Raumtemperatur solange mit einer Lösung von Diazomethan 5 in Aether versetzt, bis die gelbe Farbe des Diazomethans bestehen blieb. Anschliessend wurde das Lösungsmittel sowie überschüssiges Diazomethan abdestilliert und der kristalline Rückstand aus Methanol umkristallisiert. Es wurden 46,0 mg (87%) p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzoë-10 säure-methylester als farblose Kristalle erhalten; Smp. 60,4°C, Klp. 111,5°C; Rf-Wert (Toluol) 0,43.

In analoger Weise kann folgende Verbindung hergestellt werden:

15

p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-benzoësäure-propylester; Smp. 52,0°C, Klp. 73,9°C.

Beispiel 6

20

In einem 25 ml-Rundkolben wurde unter Argonatmosphäre ein Gemisch von 327 mg 4' -[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]acetophenon (Herstellung analog zu Beispiel 1) und 383 mg 3-Chlorperbenzoësäure (ca. 90%ig) in 10 ml 25 Methylenechlorid bei Raumtemperatur im Dunkeln während 46 Stunden gerührt. Anschliessend wurde der Kolbeninhalt auf 10 ml 10%ige Natriumthiosulfat-Lösung gegossen und die wässrige Phase noch zweimal mit je 20 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 30 20 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,4 bar) des Rohproduktes (337 mg) an Kieselgel unter Verwendung eines Gemisches von 3% Essigester/97% Petroläther als Laufmittel ergab 252 mg (74%) p-[(4 α H, 35 8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]phenylacetat als farbloses, kristallisierendes Oel. Einmalige Kristallisation aus Methanol lieferte analysenreines Material; Smp. 56,1°C, Klp. 102,1°C. Rf-Werte (Toluol): Edukt 0,29, Produkt 0,45.

89
- 76 -

In analoger Weise kann folgende Verbindung hergestellt werden:

p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-phenylpropionat; Smp. 57,7°C, Klp. 110,0°C.

Beispiel 7

In einem 25 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler wurden unter Argonatmosphäre 160 mg p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]phenol, 0,277 ml n-Butyljodid, 276 mg fein verriebenes Kaliumcarbonat und 6 ml Aceton unter Röhren während 70 Stunden gekocht. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde anschliessend auf 50 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 50 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden einmal mit 20 ml 2N Natronlauge gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Einmalige Kristallisation des erhaltenen Rohproduktes aus Methanol ergab 135 mg (71%) (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-butyloxy-phenyl)-6 β -pentynaphthalin als farblose Nadeln; Smp. 70,2°C, Klp. 96,0°C; Rf-Wert (Hexan) 0,16.

Das als Ausgangsmaterial verwendete p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]phenol wurde wie folgt hergestellt:

In einem 25 ml-Kolben mit Rückflusskühler wurden unter Argonatmosphäre 50 mg Lithiumaluminiumhydrid in 2 ml trockenem Aether vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 197 mg p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-phenylacetat (hergestellt nach Beispiel 6) in 6 ml trockenem Aether versetzt. Anschliessend wurde noch 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt, dann der Kolbeninhalt auf 10 ml 1N Schwefelsäure gegossen, die wässrige Phase abgetrennt und zweimal mit je 20 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 20 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Es wurden 165 mg (95%) p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -

89
- 21 -

3150312

naphthyl]phenol als farblose Kristalle erhalten; Smp. 148-149°C. Rf-Werte (10% Essigester/90% Petroläther): Edukt 0,46, Produkt 0,19.

- 5 In analoger Weise kann folgende Verbindung hergestellt werden:

(4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-propyloxyphenyl)-6 β -pentylnaphthalin; Smp. 62,9°C, Klp. 89,9°C.

10

Beispiel 8

- In einem 10 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 258 mg 4'-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]valerophenon (hergestellt nach Beispiel 1), 0,070 ml Hydrazinhydrat, 1 ml Diäthylen-glykol und 1 ml Aethanol während 90 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Dann wurden 84 mg festes Kaliumhydroxid zugegeben, das Reaktionsgemisch unter Abdestillation des Aethanols innert etwa 15 Minuten auf 220°C erwärmt und während 2 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in 20 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 20 ml Petroläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Magnesium-sulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des erhaltenen gelben Oeles (237 mg) mit Hexan an einer kurzen Kolonne mit Kieselgel ergab 205 mg (83%) (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -pentylnaphthalin als farbloses, kristallisierendes Oel. Durch einmalige Kristallisation aus Methanol wurde analysenreines Material erhalten; Smp. 39,9°C, Klp. 59,7°C; Rf-Wert (Hexan) 0,52.

- Die Reduktion der Carbonylgruppe kann, sofern Ring A in der Verbindung der Formel Ia bzw. Ib aromatisch ist, auch durch katalytische Hydrierung erfolgen:

In einem 50 ml-Sulfierkolben wurden 50 mg Palladium/Kohle (10%) in 10 ml absolutem Aethanol bei Normaldruck

und Raumtemperatur während 10 Minuten vorhydriert. Dann wurde eine Lösung von 350 mg 4'-($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]heptanophenon (hergestellt nach Beispiel 1) in 10 ml absolutem Aethanol zugegeben und bei Normaldruck und Raumtemperatur während 3 Stunden hydriert. Nach Filtration des Reaktionsgemisches, Entfernung des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, Aufnahme des zurückbleibenden Rohproduktes in 50 ml Aether, erneute Filtration und Einengen wurden 316 mg (94%) ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-2 α -(*p*-heptylphenyl)-6 β -propylnaphthalin als kristallisierendes Oel (Reinheit 96,3%) erhalten. Zusätzliche Kristallisation aus Methanol ergab analysenreines Material; Smp. 49,1°C, Klp. 47,4°C (monotrop); Rf-Wert (Hexan) 0,51.

15 Die als Ausgangsmaterial zur Herstellung der 2 α -(*p*-Methylphenyl)-Verbindungen benötigten Aldehyde können wie folgt erhalten werden:

In einem 100 ml Sulfierkolben mit Thermometer und Magnetrührer wurde unter Argonatmosphäre eine Lösung von 518 mg *p*-[$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzonitril (hergestellt nach Beispiel 2 oder 4) in 20 ml Toluol bei 0°C vorgelegt und mit 1,6 ml einer 20%igen Lösung von Diisobutylaluminiumhydrid in Toluol tropfenweise versetzt, so dass die Innentemperatur 5°C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch während 30 Minuten bei 0°C und während 100 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, anschliessend vorsichtig mit 25 ml 2N Schwefelsäure versetzt und dreimal mit je 100 ml Chloroform extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser und einmal mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Wiederholte Kristallisation des quantitativ erhaltenen Rohproduktes (Reinheit 95%) aus Hexan ergab *p*-[$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzaldehyd als farblose Kristalle; Smp. 55°C, Klp. 98,8°C; Rf-Werte (Petroläther/Essigester 97:3): Edukt 0,26, Produkt 0,18.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

- (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(p-äthylphenyl)-6 β -propyl-
5 naphthalin; Smp. 37,2 °C.
- (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(p-propylphenyl)-6 β -propyl-
naphthalin; Smp. 31,8 °C, Klp. 44,0 °C.
- (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(p-pentylphenyl)-6 β -propyl-
naphthalin; Smp. 33,2 °C bzw. 35,0 °C (2 Modifikationen),
10 Klp. 45,2 °C.
- (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(p-heptylphenyl)-6 β -propyl-
naphthalin; Smp. 49,1 °C, Klp. 47,4 °C (monotrop).
- (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(p-methylphenyl)-6 β -pentyl-
naphthalin; Smp. 49,5 °C, Klp. 61,0 °C.
- 15 (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(p-äthylphenyl)-6 β -pentyl-
naphthalin; Smp. 27,9 °C, Klp. 46,0 °C.
- (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(p-propylphenyl)-6 β -pentyl-
naphthalin; Smp. 39,6 °C, Klp. 56,9 °C.
- (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(p-butylphenyl)-6 β -pentyl-
20 naphthalin; Smp. 34,4 °C, Klp. 48,4 °C.
- (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(propylphenyl)-6 β -heptyl-
naphthalin; Smp. 44,6 °C, Klp. 65,3 °C.

Beispiel 9

- 25 272 mg Rohprodukt von (4a α H,8a β H)-Decahydro-6 β -pentyl-
2 α -[4-(1-hydroxypropyl)cyclohexyl]naphthalin wurden in
10 ml Aceton gelöst und bei 25 °C mit einem Ueberschuss 8N
Chromsäure H₂CrO₄ (bis die orange-gelbe Farbe bestehen
30 blieb) versetzt. Anschliessend wurde noch während 30 Minuten
gerührt, überschüssiges Oxidationsmittel mit Isopropanol
zerstört und das grüne Reaktionsgemisch in 50 ml Wasser und
50 ml Aether verteilt. Die wässrige Phase wurde abgetrennt
und zweimal mit je 50 ml Aether extrahiert. Die organischen
35 Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über
Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das resultierende,
kristalline Rohprodukt (263 mg), welches gemäss gaschromato-
graphischer Analyse 23,6% (4a α H,8a β H)-Decahydro-2 α -(trans-

92

4-propionylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin, 67,9% cis-Iso-
meres und 7,4% (4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propionyl-
clohexyl)-6 β -pentylnaphthalin enthielt, wurde in einem 25
ml-Rundkolben mit Rückflussküller in 10 ml 1N methanolischer
5 Kaliumhydroxid-Lösung aufgeschämmt und über Nacht zum
Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde zur Trockene einge-
engt und der Rückstand in 30 ml 1N Salzsäure und 50 ml
Aether aufgenommen. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und
noch zweimal mit je 50 ml Aether extrahiert. Die organischen
10 Phasen wurden zweimal mit je 30 ml Wasser gewaschen, über
Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene
Rohprodukt (245 mg) enthielt 86,0% (4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-
2 α -(trans-4-propionylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin, 5,4%
des cis-Isomeren und 7,5% (4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-2 α -(trans-
15 4-propionylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin. Die Trennung
dieses Rohproduktes durch Niederdruckchromatographie (0,4
bar) an Kieselgel unter Verwendung von 3% Essigester/97%
Petroläther als Laufmittel ergab 207 mg (60%) (4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-
Decahydro-2 α -(trans-4-propionylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphtha-
lin als farblose Kristalle (Reinheit 95%). Zusätzliche
20 Kristallisation aus Essigester lieferte analysenreines
Material; Smp. 98,3°C, Klp. 147°C. Rf-Werte (3% Essigester/
97% Petroläther): 4'-[(4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -
naphthyl]propiophenon 0,28, (4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -
25 pentyl-2 α -[4-(1-hydroxypropyl)cyclohexyl]naphthalin 0,11,
(4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-2 α -(cis-4-propionylcyclohexyl)-6 β -
pentylnaphthalin 0,33, (4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-2 α -(trans-4-
propionylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin 0,27.
30 Das als Ausgangsmaterial verwendete Rohprodukt von
(4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -[4-(1-hydroxypropyl)-
cyclohexyl]naphthalin wurde wie folgt hergestellt:

340 mg 4'-[(4 $\alpha\alpha$ H,8 $\alpha\beta$ H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]-
35 propiophenon (Herstellung analog zu Beispiel 1) gelöst in
120 ml Aethanol wurden in Gegenwart von 1,5 g Rhodium/Alu-
minumoxid (5%) bei 25°C und 50 bar während 22 Stunden
hydriert. Nach Abfiltrieren des Katalysators und Einengen

des Filtrates am Rotationsverdampfer wurden 272 mg kristallines Rohprodukt erhalten, welches gemäss Dünnschicht- und Gaschromatogramm kein Ausgangsmaterial, dafür aber mehrheitlich die diastereomeren Alkohole von (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -[4-(1-hydroxypropyl)cyclohexyl]naphthalin enthielt. Dieses Rohprodukt wurde ohne weitere Reinigung in der folgenden Oxidation eingesetzt.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propionylcyclohexyl)-6 β -heptylnaphthalin; Smp. 107,5°C, Klp. 141,2°C.
- 15 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-butyrylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin; Smp. 92,5°C, Klp. 138,2°C.
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-valerylcyclohexyl)-6 β -propylnaphthalin; Smp. 100,4°C, Klp. 136,2°C.
- 20 (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-valerylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin; Smp. 89,3°C, Klp. 138,6°C.
- (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-heptanoylcyclohexyl)-6 β -propylnaphthalin; Smp. 94,3°C, Klp. 128,5°C.

Beispiel 10

- 25 In einem 25 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler wurde unter Argonatmosphäre ein Gemisch von 139 mg (4 α H,8 β H)-Decahydro-2 α -(trans-4-propionylcyclohexyl)-6 β -pentylnaphthalin (hergestellt nach Beispiel 9), 0,46 ml Hydrazinhydrat, 5 ml Diäthylenglykol und 5 ml Aethanol während 45 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Dann wurden 190 mg festes Kaliumhydroxid zugegeben und das Reaktionsgemisch innert etwa 15 Minuten unter Abdestillation des Aethanols auf 220°C erwärmt und 3 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Petroläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des erhaltenen, kristallinen Rohproduktes

mit Hexan an einer kurzen Kolonne mit Kieselgel ergab 126 mg (95%) ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -(trans-4-propylcyclohexyl)- 6β -pentylnaphthalin als farblose Plättchen (Reinheit >99%). Kristallisation aus Aceton lieferte analysenreines Material; Smp. 76,8°C, Klp. 136,5°C; Rf-Wert (Hexan) 0,64.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

- 10 ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -(trans-4-pentylcyclohexyl)- 6β -propylnaphthalin; Smp. 77,8°C, Klp. 138,0°C.
 ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -(trans-4-heptylcyclohexyl)- 6β -propylnaphthalin; Smp. 65,4°C, Umwandlung smektisch A-nematisch 79,8°C, Klp. 131,7°C.
15 ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -(trans-4-pentylcyclohexyl)- 6β -pentylnaphthalin; Smp. 70,0°C, Umwandlung smektisch A-nematisch 90,5°C, Klp. 140,5°C.
 ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -(trans-4-propylcyclohexyl)- 6β -heptylnaphthalin; Smp. 88,2°C, Klp. 125,2°C.
20

Beispiel 11

- In analoger Weise zu den Beispielen 3-7 können durch Ueberführung der Alkanoyl-Gruppe von ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -(trans-4-alkanoylcyclohexyl)- 6β -alkylnaphthalinen (Herstellung gemäss Beispiel 9) in eine Carboxyl-, Cyano-, Alkoxycarbonyl-, Alkylthiocarbonyl-, Alkanoyloxy- bzw. Alkoxy-Gruppe die entsprechenden trans-4-[$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro- 6β -alkyl- 2α -naphthyl]cyclohexancarbonsäuren, trans-4-[$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro- 6β -alkyl- 2α -naphthyl]cyclohexan-carbonitrile, trans-4-[$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro- 6β -alkyl- 2α -naphthyl]cyclohexancarbonsäure-alkylester, trans-4-[$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro- 6β -alkyl- 2α -naphthyl]cyclohexancarbonsäure-alkylthioester, trans-4-[$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro- 6β -alkyl- 2α -naphthyl]cyclohexylalkanoate bzw. ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -(trans-4-alkoxycyclohexyl)- 6β -alkylnaphthaline hergestellt werden.

Beispiel 12

In analoger Weise zu den Beispielen 1-11 können ausgehend von ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -phenylnaphthalin auch diejenigen Verbindungen hergestellt werden, die keine Alkylgruppe am Decalingerüst (d.h. $R^1 = H$ in Formel I) aufweisen.

Das Ausgangsmaterial ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -phenylnaphthalin kann wie folgt hergestellt werden:

10

In einem 50 ml-Rundkolben mit Rückflusskühler wurde unter Argonatmosphäre ein Gemisch von 3,5 g ($4\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro-2-oxo- 6α -phenylnaphthalin (hergestellt nach Beispiel 1), 1,5 ml Hydrazinhydrat, 15 ml Diäthylenglykol und 15 ml Aethanol während 2 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde, nach Zugabe von 1,8 g festem Kaliumhydroxid, das Reaktionsgemisch sukzessive, unter Abdestillation des Aethanols, auf 220°C erwärmt und während 2,5 Stunden bei dieser Temperatur gehalten. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde in 100 ml Wasser aufgenommen und dreimal mit je 100 ml Petroläther extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Chromatographie des erhaltenen, flüssigen Rohproduktes mit Hexan an einer kurzen Kolonne mit Kieselgel ergab 2,70 g (82%) ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -phenylnaphthalin als farbloses Öl, welches beim Abkühlen auf 0°C zu kristallisieren begann; Smp. ca. 16°C; Rf-Wert (Hexan) 0,62.

30

Auf diese Weise wurden folgende Verbindungen hergestellt:

$4'$ -[$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro- 2α -naphthyl]valerophenon;
Smp. 42-43°C.

35 p -[$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro- 2α -naphthyl]benzonitril;
Smp. 58,1°C.

$(4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H)$ -Decahydro- 2α -(p -pentylphenyl)naphthalin;
Smp. -2°C.

Beispiel 13 (Ausgangsstoffherstellung)

In einem 25 ml-Rundkolben wurde unter Argonatmosphäre und Lichtausschluss ein Gemisch von 298,5 mg ($4\alpha\beta H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-6 α -phenyl-2 β -valerylnaphthalin (hergestellt nach Beispiel 1) und 383 mg 3-Chlorperbenzoësäure (etwa 90%ig) in 10 ml Methylenchlorid bei Raumtemperatur während 5 Tagen gerührt, wobei allmählich 3-Chlorbenzoësäure auszufallen begann. Anschliessend wurde der Kolbeninhalt auf 10 ml 10%ige Natriumthiosulfat-Lösung gegossen und die wässrige Phase noch zweimal mit je 20ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden noch zweimal mit je 20 ml gesättigter Natriumbicarbonat-Lösung gewaschen, über Kaliumcarbonat getrocknet und eingeengt. Niederdruckchromatographie (0,4 bar) des erhaltenen Rohproduktes (303 mg) an Kieselgel unter Verwendung von 3% Essigester/97% Petroläther als Laufmittel ergab schliesslich 265 mg (84%) ($4\alpha\beta H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-6 α -phenyl-2 β -valeroxynaphthalin als farbloses, beim Abkühlen kristallisierendes Öl. Zusätzliche Kristallisation aus Methanol lieferte analysenreines Material; Smp. 33-34°C. Rf-Werte (Toluol): Edukt 0,41, Produkt 0,47.

Beispiel 14 (Ausgangsstoffherstellung)

- a) In einem 50 ml-Kolben mit Rückflusskühler und Tropftrichter wurden unter Argonatmosphäre 190 mg Lithiumaluminiumhydrid in 5 ml Aether vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 500 mg ($4\alpha\beta H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-2-oxo-6 α -phenylnaphthalin (hergestellt nach Beispiel 1) in 10 ml Aether versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch noch während 30 Minuten gerührt und dann wurden vorsichtig 20 ml 1N Schwefelsäure zugegeben. Die wässrige Phase wurde abgetrennt und noch zweimal mit je 50 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Es wurden 495 mg (98%) farblose Kristalle, bestehend aus 95% ($4\alpha\beta H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-2 α -phenyl-6 β -hydroxy-

naphthalin und 5% - 6α -hydroxynaphthalin, erhalten. Zusätzliche Kristallisation aus Hexan lieferte die 6β -Hydroxy-Verbindung in 99,8%iger Reinheit; Smp. 132°C; Rf-Wert (Toluol/Essigester 3:1) 0,19.

5

- b) In einem 50 ml-Kolben mit Rückflusskühler wurden unter Argonatmosphäre 72 mg Kaliumhydrid in 10 ml absolutem Dimethoxyäthan vorgelegt, dann tropfenweise mit einer Lösung von 66 mg ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-2 α -phenyl- 6β -hydroxy-10 naphthalin in 5 ml absolutem Dimethoxyäthan versetzt und anschliessend noch während 30 Minuten bei 40°C gerührt. Nach Zugabe von 0,4 ml Butyljodid wurde während 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Dann wurde der Kolbeninhalt auf 50 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 50 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 50 ml gesättigter Kochsalzlösung gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeengt. Niederdruckchromatographie (0,4 bar) des erhaltenen Rohproduktes (120 mg) an Kieselgel unter Verwendung von Toluol als Laufmittel ergab ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-2 α -phenyl- 6β -butyloxynaphthalin als farblose Kristalle. Zusätzliche Kristallisation aus Methanol lieferte analysenreines Material; Smp. 59,4-59,6°C; Rf-Wert (Toluol) 0,42.

25

- Das in Absatz a) erhaltene ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro-2 α -phenyl- 6β -hydroxynaphthalin kann ebenfalls in folgender Weise hergestellt werden:

- In einem 25 ml-Kolben mit Rückflusskühler wurden unter Argonatmosphäre 66 mg Lithiumaluminiumhydrid in 3 ml trockenem Aether vorgelegt und tropfenweise mit einer Lösung von 211 mg ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro-6 α -phenyl-2 β -valeroxynaphthalin (hergestellt nach Beispiel 13) in 10 ml trockenem Aether versetzt. Anschliessend wurde noch während 2 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und dann der Kolbeninhalt auf 20 ml 2N Schwefelsäure gegossen. Die wässrige Phase wurde noch zweimal mit je 20 ml Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 20 ml gesättigter Kochsalzlösung ge-

waschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt.
Einmalige Umkristallisation des Produktes aus Hexan ergab
91 mg (59%) ($4\alpha\text{H},8\alpha\beta\text{H}$)-Decahydro- 2α -phenyl- 6β -hydroxy-
naphthalin als farblose Nadeln; Smp. 130,0-132,5°C. Rf-
5 Werte (Toluol/Essigester 3:1): Edukt 0,75, Produkt 0,19.

Beispiel 15 (Ausgangsstoffherstellung)

- a) In einem 350 ml-Sulfierkolben mit Tropftrichter,
10 Thermometer und Festsubstanz-Zugaberohr mit Teflonbalg
wurden unter Argonbegasung 22,6 g (Methoxymethyl)-triphenyl-
phosphoniumchlorid in 75 ml t-Butylmethyläther bei -10°C
aufgeschlämmt und portionenweise mit 7,9 g festem Kalium-t-
butylat versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde noch während
15 30 Minuten bei 0-5°C gerührt und dann das tieforange, teil-
weise heterogene Reaktionsgemisch tropfenweise (innert
10 Minuten) mit einer Lösung von 10 g ($4\alpha\beta\text{H},4\alpha\text{H}$)-Decahydro-
2-oxo- 6α -phenylnaphthalin (hergestellt nach Beispiel 1;
Reinheit 95%) in 40 ml t-Butylmethyläther versetzt. Die
20 Innentemperatur sollte dabei 5°C nicht übersteigen. Nach
beendeter Zugabe wurde das nun ockerfarbige Reaktionsgemisch
auf 25°C erwärmt und noch 1 Stunde gerührt, wobei es sich
wieder schwach orange färbte. Nach Zugabe von 150 ml einer
2%igen Natriumbicarbonat-Lösung wurde filtriert und dann
25 die wässrige Phase abgetrennt und noch zweimal mit je 100 ml
Aether extrahiert. Die organischen Phasen wurden mit 100 ml
Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und ein-
geengt. Der semikristalline Rückstand wurde in 500 ml Hexan
bei 50°C aufgeschlämmt, anschliessend auf -20°C abgekühlt
30 und durch Filtration vom ausgefallenen Triphenylphosphin-
oxid befreit. Einengen und Trocknen am Hochvakuum ergab
12,0 g eines fast farblosen Oels (Reinheit 93%), welches
während 1 Stunde in 100 ml eines Gemisches von Tetrahydro-
furan/2N Salzsäure (4:1) zum Rückfluss erhitzt wurde. Das
35 abgekühlte Reaktionsgemisch wurde auf 100 ml Wasser ge-
gossen und dreimal mit je 100 ml Aether extrahiert. Die
organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser ge-
waschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Es

wurden 12,0 g eines gelblichen, zähflüssigen Oels (Reinheit 91%) erhalten, bei welchem es sich gemäss Gaschromatogramm und NMR-Spektrum um ein 8:2-Gemisch des ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 6α -phenyl- 2β -naphthalincarboxaldehyds und des -2α -naphthalincarboxaldehyds handelte. Dieses Material wurde ohne weitere Reinigung in der folgenden Reduktion eingesetzt. Rf-Werte (Hexan/Aether 9:1): Enoläther 0,38, ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 6α -phenyl- 2β -naphthalincarboxaldehyd 0,17, ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 6α -phenyl- 2α -naphthalincarboxaldehyd 0,12.

b) In einem 500 ml-Rundkolben mit Thermometer und Festsubstanz-Zugaberohr mit Teflonbalg wurde unter Argonbegasung eine Lösung von 12,0 g des oben erhaltenen, rohen Aldehydgemisches in 150 ml 0,1N methanolischer Kaliumhydroxid-Lösung bei 0°C vorgelegt und während 20 Minuten portionenweise mit 0,95 g festem Natriumborhydrid versetzt, wobei sich allmählich ein weisser Niederschlag bildete. Nach beendeter Zugabe wurde noch 20 Minuten bei 0°C gerührt, dann 200 ml Wasser zugegeben und das Reaktionsgemisch dreimal mit je 200 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Das erhaltene, kristalline ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 2β -(hydroxymethyl)- 6α -phenylnaphthalin (11,25 g; Reinheit 93%) wurde ohne zusätzliche Reinigung in der folgenden Tosylierung verwendet. Durch einmalige Kristallisation aus Hexan wurde eine Reinheit von 99,0% erhalten; Smp. 96–98°C; Rf-Wert (Toluol/Essigester 9:1) 0,21.

30

c) In einem 100 ml-Rundkolben mit Thermometer und Tropftrichter wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 11,25 g des oben erhaltenen Rohproduktes von ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 2β -(hydroxymethyl)- 6α -phenylnaphthalin in 10 ml Pyridin bei 0°C vorgelegt und innert 5 Minuten mit einer Lösung von 14,5 g Tosylchlorid in 15 ml Pyridin versetzt. Das Kühlbad wurde entfernt und das Reaktionsgemisch über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dann wurde Eis zugegeben, mit 25 ml

konzentrierter Salzsäure sauer gestellt und dreimal mit je 100 ml Methylenchlorid extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Umkristallisation der erhaltenen, kristallinen Masse (18,4 g) aus 350 ml Methanol ergab 11,70 g ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 6α -phenyl- 2β -(tosyloxy-methyl)naphthalin als farblose, lange Nadeln; Smp. 88,0-88,8°C. Aus der auf 100 ml eingeengten Mutterlauge konnten nochmals 2,17 g an kristallinem Material gewonnen werden, welche nach zusätzlicher Kristallisation aus 45 ml Methanol weitere 1,55 g an reinem Tosylat lieferten. Gesamtausbeute 13,25 g (79,7% bezogen auf ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 2 -oxo- 6α -phenylnaphthalin). Rf-Wert (Toluol/Essigester 9:1) 0,58.

15 d) In einem 200 ml-Sulfierkolben mit Rührer, Thermometer und Tropftrichter wurden unter Argonatmosphäre bei -60°C 28 ml einer 2,14M Lösung von Aethylmagnesiumbromid in Aether vorgelegt, mit 20 ml absolutem Tetrahydrofuran verdünnt und mit 6 ml einer 0,1M Lösung von Lithiumtetra-chlorocuprat in absolutem Tetrahydrofuran, sowie anschließend mit einer Lösung von 7,97 g ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 6α -phenyl- 2β -(tosyloxymethyl)naphthalin in 20 ml absolutem Tetrahydrofuran tropfenweise so versetzt, dass die Innen-temperatur -55°C nicht überstieg. Nach beendeter Zugabe wurde das Reaktionsgemisch bei -15°C während 63 Stunden gerührt, mit 20 ml 2N Schwefelsäure sorgfältig versetzt und dreimal mit je 100 ml Hexan extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Chromatographie des Rohproduktes an einer kurzen Säule mit Kieselgel unter Verwendung von Hexan als Laufmittel ergab 4,50 g (89%) ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 6β -propyl- 2α -phenylnaphthalin als farblose Kristalle (Reinheit 99,0%). Zusätzliche Kristallisation aus Methanol lieferte analysenreines Material; Smp. 61,2°C; Rf-Wert (Hexan) 0,41.

Beispiel 16

- In einem Sulfierkolben mit Thermometer und Tropftrichter wurden unter Argonbegasung 460 mg Natriumhydrid
- 5 in 10 ml Dimethylformamid bei Raumtemperatur vorgelegt und mit einer Lösung von 392 mg ($4\alpha H, 8\alpha H$)-Decahydro- 2α -formamid und dann mit 1,52 ml n-Butyljodid versetzt. Nach beendeter Zugabe wurde das braungrüne, heterogene Reaktionsgemisch noch während 3 Tagen bei $50^\circ C$ gerührt, bevor es vorsichtig auf 100 ml Wasser gegossen und dreimal mit je 150 ml Hexan extrahiert wurde. Die organischen Phasen wurden noch dreimal mit je 150 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Niederdruckchromatographie des Rückstandes an Kieselgel mit Hexan und 2% Aether/Hexan sowie Umkristallisation aus Methanol ergab ($4\alpha H, 8\alpha H$)-Decahydro- 2α -(*p*-pentylphenyl)- 6β -butyloxy-naphthalin als farblose Kristalle; Smp. $37-38^\circ C$; Rf-Wert (Hexan/Aether 19:1) 0,23..
- 20

Das als Ausgangsmaterial verwendete ($4\alpha H, 8\alpha H$)-Decahydro- 2α -(*p*-pentylphenyl)- 6β -hydroxynaphthalin wurde wie folgt hergestellt:

- 25 a) In einem Sulfierkolben mit Tropftrichter, Thermometer und Festsubstanzzugaberohr wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 10,0 g ($4\alpha H, 8\alpha H$)-Decahydro- 2 -oxo- 6α -phenyl naphthalin (hergestellt nach Beispiel 1) und 6,3 ml n-Valeroylchlorid in 1 l Methylenechlorid bei $0^\circ C$ vorgelegt und portionenweise mit 14,6 g Aluminiumchlorid versetzt. Nach beendeter Zugabe (ca. 10 Minuten) wurde abgezentrifugiert. Der Reaktionsgemisch noch 5 Minuten bei $0^\circ C$ gerührt. Anschließend wurde 18 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend der Kolbeninhalt vorsichtig auf 1 l En. über Salzsäure und noch zweimal mit je 500 ml Methanol erdrückt. Die organischen Phasen wurden erneut abgetrennt und noch zweimal mit je 500 ml Wasser gewaschen. Über Magnesiumsulfat getrocknet.

chromatographie (0,5 bar) des braunen ölichen Rückstandes an Kieselgel mit 10% Essigester/Petroläther ergab 11,3 g (83%) ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 6α -(*p*-valerylphenyl)naphthalin-2-on als gelbes Öl in einer Reinheit von 94%; Rf-Werte (Toluol/Essigester 3:1): Edukt 0,45, Produkt 0,37.

- b) In einem Sulfierkolben wurden 2,70 g ($4\alpha\beta H, 8\alpha\alpha H$)-Decahydro- 6α -(*p*-valerylphenyl)naphthalin-2-on (Reinheit 91%), gelöst in 80 ml absolutem Aethanol, in Gegenwart von 10 300 mg vorhydriertem Palladium (10%) auf Kohle bei Normaldruck und Raumtemperatur während 5 Stunden hydriert (Wasserstoffaufnahme 380 ml). Filtration und Einengen des Reaktionsgemisches ergab 2,30 g eines gelblichen Oels, welches, gelöst in 40 ml Diäthyläther, innert 10 Minuten zu einer 15 Suspension von 640 mg Lithiumaluminiumhydrid in 10 ml Diäthyläther getropft wurde. Nach beendeter Zugabe wurde noch 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt, dann das Reaktionsgemisch vorsichtig auf 50 ml 2N Schwefelsäure gegeben und dreimal mit je 50 ml Diäthyläther extrahiert. Die 20 organischen Phasen wurden noch zweimal mit je 50 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeengt. Einmalige Kristallisation des semikristallinen Rückstandes (1,9 g) aus Hexan ergab 480 mg ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 2α -(*p*-pentylphenyl)- 6β -hydroxynaphthalin als farblose 25 Kristalle in einer Reinheit von 96,5%; Smp. 95-98°C, Rf-Wert (Toluol/Essigester 3:1) 0,40.

Beispiel 17

- 30 In einem Rundkolben mit Rückflusskühler wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 10,5 g ($4\alpha\alpha H, 8\alpha\beta H$)-Decahydro- 6β -pentyl- 2α -(*p*-jodophenyl)naphthalin und 3,6 g Kupfer-(I)-cyanid in 100 ml Dimethylformamid während 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Das abgekühlte Reaktionsgemisch wurde 35 anschliessend auf 70 ml 25%-ige Ammoniumchloridlösung gegossen und dreimal mit je 150 ml Hexan extrahiert. Die organischen Phasen wurden noch dreimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und ein-

geengt. Niederdruckchromatographie (0,5 bar) des Rückstandes (7,59 g) an Kieselgel mit 3% Essigester/Petroläther ergab 7,20 g (91%) p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -naphthyl]benzonitril als farblose Kristalle in einer Reinheit von 98,3%. Umkristallisation aus 40 ml Aceton ergab schliesslich 6,13 g Produkt mit Smp. 72,8°C und Klp. 125,1°C; Rf-Wert (3% Essigester/Petroläther) 0,34.

Das als Ausgangsmaterial verwendete (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -(p-jodophenyl)naphthalin wurde wie folgt hergestellt:

In einem Rundkolben wurde unter Argonbegasung ein Gemisch von 10,0 g (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -phenylnaphthalin (hergestellt nach Beispiel 1), 1,4 g Jodsäure, 3,6 g Jod, 47 ml Essigsäure, 13 ml Wasser, 13 ml Tetrachlorkohlenstoff und 2 ml konzentrierte Schwefelsäure während 18 Stunden zum Rückfluss erhitzt. Anschliessend wurde das braunorange Reaktionsgemisch auf 50 ml je 100 ml Hexan extrahiert. Die organischen Phasen wurden zweimal mit je 100 ml Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und eingeeignet. Der so erhaltene Rückstand (15,25 g) enthielt gemäss gaschromatographischer Analyse 79,9% (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -(p-jodophenyl)naphthalin, 15,9% (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -(o-jodophenyl)naphthalin und 3,2% Edukt. Eine Kristallisation aus 120 ml Aceton ergab 10,5 g (73%) (4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -pentyl-2 α -(p-jodophenyl)naphthalin als farblose Kristalle in einer Reinheit von 99,1%; Smp. 89,3°C; Rf-Wert (Hexan) 0,45.

In analoger Weise können folgende Verbindungen hergestellt werden:

p-[(4 α H,8 β H)-Decahydro-6 β -methyl-2 α -naphthyl]benzonitril; Smp. 88,5°C, Klp. 73,9°C (monotrop).

p-[$(4\alpha\text{H},8\beta\text{H})$ -Decahydro-6 β -äthyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril; Smp. 74,5°C, Klp. 95,5°C.

p-[$(4\alpha\text{H},8\beta\text{H})$ -Decahydro-6 β -propyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril; Smp. 77,3°C, Klp. 120,5°C.

5 p-[$(4\alpha\text{H},8\beta\text{H})$ -Decahydro-6 β -butyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril; Smp. 61,3°C, Klp. 116°C.

p-[$(4\alpha\text{H},8\beta\text{H})$ -Decahydro-6 β -heptyl-2 α -naphthyl]benzo-nitril; Smp. 78,6°C, Klp. 117,5°C.

10 $(4\alpha\text{H},8\beta\text{H})$ -Decahydro-6 β -methyl-2 α -(p-jodophenyl)-naphthalin; Smp. 88,1°C.

$(4\alpha\text{H},8\beta\text{H})$ -Decahydro-6 β -äthyl-2 α -(p-jodophenyl)-naphthalin; Smp. 77,5°C.

15 $(4\alpha\text{H},8\beta\text{H})$ -Decahydro-6 β -propyl-2 α -(p-jodophenyl)-naphthalin; Smp. 93,1°C.

$(4\alpha\text{H},8\beta\text{H})$ -Decahydro-6 β -butyl-2 α -(p-jodophenyl)-naphthalin; Smp. 55,0°C.

(4 $\alpha\text{H},8\beta\text{H}$)-Decahydro-6 β -heptyl-2 α -(p-jodophenyl)-naphthalin; Smp. 87,4°C.

20

25

30

35